



# UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

## Estudio Sobre Resinas Alkidicas

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A

**Ma. Dolores Padilla González**

Querétaro, Qro.

1973

No. Reg. H53389

.. TS

Clas. 547.843 2

P123e

A la memoria de mi querido  
Padre, al que Dios tenga  
en su gloria.

A mi querida Madre, con todo mi  
amor y agradecimiento por sus -  
sacrificios.

A mis queridos hermanos:  
Chelo, Miguel A., Tere,  
J. Jesús, Ma. Eugenia, J.  
Antonio y Ricardo con mu  
cho cariño.

A Raúl con todo mi cariño.

A mis maestras del Instituto  
Plancarte, quienes me forma-  
ron moral e intelectualmente.

Al Ing. Jesús Venegas y a todos --  
mis maestros con gratitud y afecto.

Al Ing. Prisciliano Zaragoza C.  
agradeciendo su valiosa ayuda  
con el cual logré efectuar es-  
te trabajo.

A la Ing. Q. Rosa Ma. Aran-  
das, con agradecimiento por  
su ayuda.

A los Sres: René Rivial y  
René Rivial hijo, en recono  
nocimiento a su desinteresa  
sada colaboración.

AL HONORABLE JUPADO.

## SUMARIO

- I. INTRODUCCION.
- II. GENERALIDADES SOBRE POLIMEROS.
- III. RESINAS ALKIDICAS (TEORIA).
- IV. DIFERENTES METODOS PARA LA PREPARACION DE  
ALKIDALES Y USOS.
- V. EXPERIMENTACION.
  1. MATERIAS PRIMAS.
  2. PROCESO SELECCIONADO.
  3. INVESTIGACION DE LOS ALKIDALES SELEC-  
CIONADOS.
- VI. RESULTADOS.
  1. CONTROL DE CALIDAD Y ESPECIFICACIONES.
  2. TABLAS DE RESULTADOS.
- VII. CONCLUSIONES.
- VIII. BIBLIOGRAFIA.



CAPITULO PRIMERO

INTRODUCCION.

La industria de las Resinas Alkídicas ha ido adquiriendo en estos últimos años una extraordinaria importancia hasta convertirse en una industria totalmente necesaria, ya que estas resinas son base de la manufactura de pinturas, barnices, lacas y otros innumerables productos de gran uso en la vida moderna. Así pues el uso frecuente de las resinas alkídicas en acabados decorativos y protectores, ha logrado que la Industria de los Recubrimientos sea enteramente sintética y que una amplia gama de materiales reactivos funcionales encuentren uso en la fabricación de alkidales.

Los alkidales presentan la ventaja de disminuir el empleo de aceites en lacas y, que aceites inferiores antes no utilizables en la industria de los barnices y pinturas, pueden emplearse ahora mediante estas resinas, entre estos aceites se tienen aceites semisecantes ó débilmente secantes, como el de orujo, girasol, soya y el de colza.

El mejoramiento de los alkidales a través de modificaciones con nuevas sustancias químicas y su versatilidad en el mezclado, y el mejoramiento de las propiedades de otros materiales para recubrir superficies, serán las razones de que las resinas alkídicas lleguen a ser importantes factores en la Industria de los Recubrimientos.

Al ver la importancia en la industria de hoy de los alkidales, hago el presente trabajo, con el fin de dar una aportación con la investigación de los alkidales y su comportamiento en pinturas. Así pues este estudio presenta tanto la química de los alkidales en general, como la investigación de la

formulación y técnicas adecuadas de alquidales específicos, y he-  
escogido el campo de las pinturas con el sólo objeto de apreciar  
y comprobar las cualidades ó defectos de los alquidales investigaa  
dos.

CAPITULO SEGUNDO

GENERALIDADES SOBRE POLIMEROS.

DEFINICION. Los materiales formados por la - repetición de unidades individuales se les llama polímeros (poli muchos; mero, parte).

La sustancia que constituye la unidad funda-- mental de un polímero recibe el nombre de monómero. Las molécu-- las compuestas de, cuando menos dos unidades monoméricas diferen-- tes se les llaman Copolímeros. Cuando se conoce el número de uni-- dades de un polímero y éste es pequeño puede usarse su prefijo - griego que indica el número de unidades (dímero, trímero, etc.); cuando el número de unidades es grande (más de 4 ó 5), y no se - puede determinar exactamente, resulta impropio usar prefijos y - en tal caso se les llama Oligoméricos y son polímeros de peso mo-- lecular bajo. Cuando la polimerización es de tal magnitud que -- los pesos moleculares llegan a ser de cientos de miles, la sus-- tancia es llamada Alto Polímero y a sus partículas constituyen-- tes se les denomina macromoléculas.

Por lo general, la palabra polímero se aplica a sustancias por lo menos de 100 unidades estructurales, es de-- cir, de peso molecular elevado, pues solamente sustancias seme-- jantes presentan propiedades físicas peculiares: elevada fuerza-- de tensión, elasticidad y capacidad para formar fibras.

CLASIFICACION. Esta clasificación de los po-- límeros ha sido hecha de acuerdo con su origen, y se dividen así en tres categorías principales: Productos Naturales, Productos - Naturales Modificados y Productos Sintéticos.

Los productos naturales, son aquellos que pue-- den usarse tal y como se obtienen de la naturaleza, necesitando--

tan sólo un tratamiento físico para purificarlos.

Los productos naturales modificados son de origen natural, y además de un tratamiento físico requieren de uno químico para obtener el producto deseado. Este tipo se conoce con el nombre de Productos Artificiales.

Los productos sintéticos son los que se obtienen por síntesis químicas en plantas ó en laboratorios.

Carothers, clasificó los polímeros en dos tipos de acuerdo a su formación: por Condensación y por Adición. - Los primeros se forman a partir del monómero simple por eliminación de agua ó reacción similar. Otros polímeros por condensación derivan de dos sustancias de partida monomérica, por ejemplo, un diácido (A) que se condensa con un diol (B), formando un poliéster en que se repite la unidad estructural AB.

Un polímero por adición deriva de una condensación múltiple de un monómero no saturado y tiene siempre la misma composición centesimal que el monómero.

TIPOS DE POLIMERIZACION. Los dos tipos de reacción de mayor importancia en relación con la síntesis de resinas, son la Polimerización y la Condensación. La primera puede dividirse en: a) por adición u homopolimerización (combinación - aditiva del monómero); b) copolimerización (combinación de dos ó mas monómeros diferentes, los cuales son capaces de polimerizar por separado); y c) heteropolimerización (una copolimerización - aditiva en la cual una de las sustancias es insaturada y que no puede polimerizar por separado).

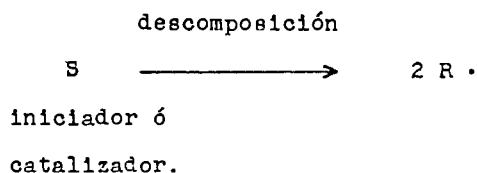
En las reacciones de condensación, con

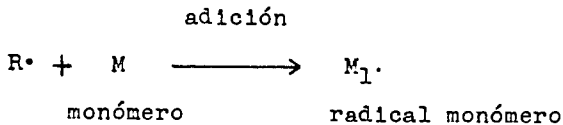
traste con las polimerizaciones simples, hay pérdida de sustancias, tales como agua ó alcohol. Por lo tanto, en dichas reacciones el producto final no es un múltiplo exacto de las sustancias reaccionantes. La preparación de muchas de las resinas mas importantes, se efectúa por reacciones de condensación.

En el caso de polimerización por adición, es necesario que el aducto (producto de adición de los dos monómeros). sea capaz de intervenir en otra reacción de adición, para que el proceso continúe hasta formar una macromolécula. Si no -- fuese así, la adición se suspendería después de la primera etapa. Este es el tipo de terminación que ocurre al bromar el etileno; - el producto se satura y carece de capacidad para adicionarse nuevamente, es decir, para formar cadenas largas. Se sabe que las - polimerizaciones por adición siguen un curso que implica la formación inicial de una especie reactiva, que puede componerse de radicales ó iones, seguida de la adición de esta especie reactiva. En esta forma las reacciones de adición pueden ocurrir en -- forma continua.

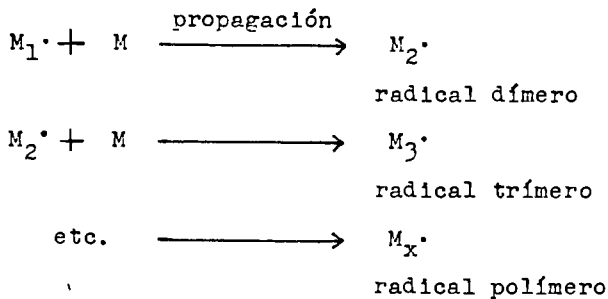
Esta polimerización, implica reacciones de -- iniciación y de propagación, así como también de la terminación de la adición por unión de dos especies activas.

(a) Iniciación de la polimerización A:

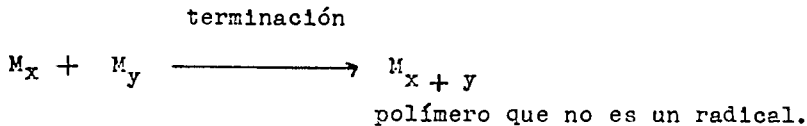




(b) Propagación:



(c) Terminación:



Para regularizar la velocidad de la polimerización, el iniciador (catalizador), se adiciona en tal forma que se mantenga una concentración constante de radicales, produciéndolos tan rápidamente como se consumen.

Un polímero por condensación es aquel que no contiene la misma composición que el monómero ó monómeros a partir de los cuales fué formado ó aquel que puede degradarse de cadenas químicas.

Estos polímeros están formados por monómeros que contienen mas de un grupo funcional, con la eliminación de una molécula pequeña como un subproducto, generalmente agua, meta



nol, ó HCl.

## FISICOQUIMICA DE LOS POLIMEROS.

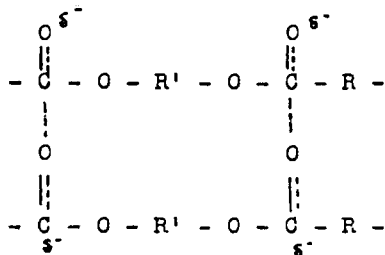
Hay muchos factores que determinan las propiedades físicas de las moléculas simples y de la misma forma a las moléculas de polímeros. Algunos de los más importantes factores son: el peso molecular, la naturaleza de los enlaces por valencias secundarias y primarias, la simetría, el arreglo y configuración de la molécula. Estos factores influyen en la cristalinidad de la molécula, la cual en combinación con estos factores determina tales propiedades físicas como son el punto de fusión, la fuerza de tensión, la solubilidad, la viscosidad, etc..

UNION QUIMICA. Además de los enlaces covalentes, que mantienen juntas a las unidades estructurales de una cadena de un polímero, hay otras fuerzas de enlace, como en los compuestos orgánicos simples, las que deben considerarse para poder explicar muchas propiedades físicas del polímero. Estos enlaces son la valencia secundaria ó fuerzas intermoleculares.

Las fuerzas dipolares provienen de una diferencia de electronegatividad en dos átomos en una molécula, lo cual produce un enlace polar.

Cuando dos áreas diferentes de la molécula -- tienen cargas iguales y positivas ó cuando el resultante de todos los centros de carga es menor a cero, la molécula tiene un momento dipolar permanente.

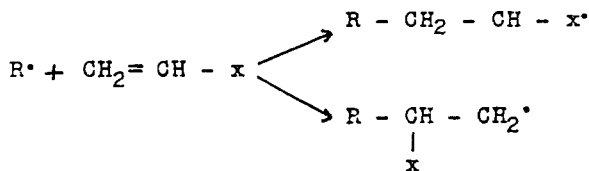
Esta interacción dipolar se encuentra por -- ejemplo en los poliésteres:



La más fuerte e influyente de las fuerzas de valencia secundaria (cuando éstas existen), es la valencia ó unión de hidrógeno. Este enlace es la causa de la mayoría de los cambios marcados en las propiedades fisicoquímicas de las macromoléculas.

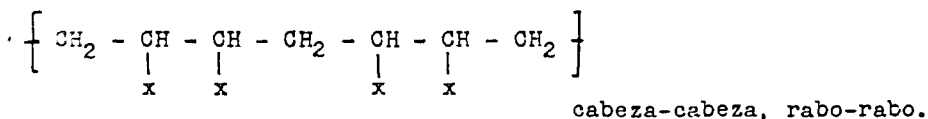
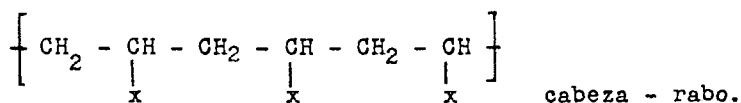
CONFIGURACION Y ESTRUCTURA EN LA CADENA DE UN POLIMERO. La unidad recurrente estructural de la cadena de un polímero lineal del tipo condensación puede formarse, ya sea, -- por un monómero bifuncional ó por dos diferentes monómeros bifuncionales. Esta unidad recurrente de acuerdo con su estructura -- puede ordenarse en tal forma que a lo largo de la cadena presente grupos funcionales colocados a intervalos determinados.

En lo que se refiere a un polímero del tipo -- vinílico, la unidad recurrente en algunos casos no es muy clara. La adición de un radical simple, catión ó anión a un monómero de vinilo simple puede efectuarse en alguna de las dos formas siguientes:



La formación de alguna de estas dos uniones - depende de la estabilidad del radical libre resultante, y esta - esbilidad depende del sustituyente x y de la preferencia a la -- formación de radicales libres, primarios ó secundarios ó tam--- bién terciarios, apareciendo todos ellos en la formación de car- boniones.

Cuando el tipo de encadenamiento es por radi- cales libres secundarios, la cadena del polímero presenta un re- arreglo bastante ordenado del tipo cabeza-rabo, con prefencia a- un ordenamiento cabeza-cabeza, rabo-rabo, y con mayor preferen- cia a un tipo Random.



En algunos casos sucede la formación de una - arborescencia que puede ser de cadena corta ó de cadena larga, - lo que da estructuras del tipo pluma ó estructuras tridimensio- nales.

La cadena de carbonos puede colocarse en dis- tintas formas, ya sea, en zig-zag y en el mismo plano ó colocan- do los radicales R en determinada forma. Cuando todos los grupos R están hacia el mismo lado del plano, ya sea, hacia arriba ó ha- cia abajo, mediante una sucesión regular del tipo cabeza-rabo, - se dice que el polímero tiene una estructura isotáctica. Si los-

grupos R se encuentran a uno y otro lado del plano en forma alternada, se dice que el polímero presenta una estructura sindiotáctica. Cuando los grupos R se encuentran con un ordenamiento tipo Random, la estructura resultante recibe el nombre de estructura atáctica.

**PESO MOLECULAR.** El peso molecular y su distribución desempeña un papel importante en lo que se refiere a las propiedades físicas de un polímero. Por lo general, una limitada distribución del peso molecular en un polímero, da origen a que dicho polímero tenga un mayor número de aplicaciones.

La mayoría de los polímeros naturales y todos los sintéticos, presentan una amplia gama de pesos moleculares. El punto de ablandamiento y la resistencia de un polímero, pueden relacionarse con el peso molecular y otros aspectos estructurales.

**CRISTALINIDAD.** Muchos polímeros naturales ó sintéticos presentan determinado grado de cristalinidad que tienen como límite el 100 %. El grado de cristalinidad de un polímero depende de la unión por valencia secundaria que pueda formarse, de la estructura de la cadena del polímero, en parte de su comportamiento físico y del peso molecular.

La presencia de arborescencias y ciertos tipos Random, así como también polímeros de estructuras tipo red, presentan ciertas irregularidades que limitan la cristalinidad del polímero; la temperatura influye en la velocidad de cristalización y un poco menos en el grado de cristalinidad.

Cuando un polímero cristaliza en ausencia de-

uerzas extrañas, los cristales tienden a ordenarse mediante un tipo de estructura Random; pero si se aplica una fuerza extraña, el polímero sufre una transformación de tal forma que los cristales se rearreglan de acuerdo con la dirección de la fuerza aplicada. Si dicha fuerza se aplica antes del punto de fusión, los cristales se orientan hacia ésta, y a este fenómeno se le denomina Estiramiento en Frío, y se emplea en cristales amorfos. Al alcanzarse el punto de fusión cristalino, el polímero puede volver se elástico, corrioso ó adquiere el aspecto de un líquido viscoso, observándose cambios descontinuos en la densidad, índice de refracción y en la capacidad calorífica.

Relación estructura - cristalinidad con otras propiedades físicas.- La cristalinidad y la densidad de los polímeros son propiedades muy relacionadas. A medida que aumenta el grado de cristalinidad aumenta también su densidad. Los polímeros de alto grado de cristalinidad, tales como el nylon, se caracterizan por su elevada resistencia, tuesura, dureza y baja solubilidad en cualquier solvente disminuye según aumenta el peso molecular, siendo los polímeros cristalinos menos solubles que los amorfos.

El que un solvente sea mas adecuado para un determinado polímero, depende de la estructura ó de los grupos estructurales recurrentes de dicho polímero en general, puede decirse que las reglas de solubilidad que se aplican a las moléculas orgánicas simples, puede aplicarse también a los polímeros.- Existen tres consideraciones:

a) Un soluto se disuelve con mayor facilidad-

en un solvente de estructura química semejante.

b) Los compuestos de peso molecular elevado son menos solubles que los de peso molecular bajo.

c) La solubilidad de un polímero disminuye -- con el aumento de ramificaciones en su cadena y baja mas aún si existen uniones transversales.

## RESINAS

RESINAS SINTÉTICAS. El término resina se aplicó originalmente a ciertos sólidos orgánicos naturales y amorfos, tales como el ámbar, los copales, la colofonia, la sandaraca y el dammar. Actualmente, el nombre de resina suele adjudicarse a polímeros sintéticos, similares a las resinas naturales en cuanto a propiedades físicas y que se utilizan para moldear, para obtener artículos por fusión y para recubrimientos lineales superficiales y protectores.

Las resinas difieren de los polímeros lineales, en que tienen enlaces transversales entre las diferentes cadenas lo que da origen a una estructura tridimensional. Los polímeros lineales se utilizan principalmente como fibras y como elastómeros, si bien algunos de ellos como las resinas vinílicas, se utilizan como resinas en el sentido estricto de la palabra. Si cada uno de los dos componentes monoméricos, en una copolimerización con dos sustancias, tuviera solamente dos grupos funcionales, el producto sería indiscutiblemente un polímero lineal -- termoplástico. En cambio si uno de los componentes contuviera -- mas de dos grupos funcionales y el otro por lo menos dos, se pue

den formar enlaces ó uniones transversales y producirse una resina termoestable.

PLASTICOS Y RESINAS. En su inmensa mayoría - las resinas naturales son sólidos ó semisólidos amorfos, caracterizados por un brillo típico; con frecuencia son transparentes ó translúcidas y en general tienen origen vegetal, produciéndose - en forma de exudados de pinos ú otras coníferas, bien sea solas ó mezcladas con trementina ú otros aceites esenciales. Los principales usos de las resinas son en acabados de muebles, fabricación de barnices, jabones de baja calidad, pinturas, tintas y linoleos. Pero el adelanto de la técnica logró sustituir a las resinas naturales con las sintéticas y además alcanzar a estas últimas un campo de aplicación mucho mas extenso. Hasta cierto punto los términos resina y plástico pueden considerarse como sinónimos si bien, el verdadero significado de las palabras indica - dos cosas diferentes, una materia plástica es una sustancia relativamente dura capaz de moldearse, mientras que una resina carece de esta propiedad tan característica. En general, un plástico es una sustancia de peso molecular mas elevado que una resina. Al calentar, los plásticos típicos se ablandan lo suficiente para poderlos moldear a presión sin que lleguen a dar una fusión móvil; en cambio al calentar las resinas se funden dando líquidos con viscosidad relativamente baja.

Sin embargo, la diferenciación entre ambos tipos de sustancias no es muy clara; P.e., un compuesto como el poliestireno es resinoide a la temperatura ambiente y es plástico - por encima de 65°C. En términos industriales, los nombres suelen

tener una significación diferente, al artículo sin elaborar se -  
le denomina resina, y al producto manufacturado se le llama plás  
tico.



CAPITULO TERCERO

RESINAS ALKIDICAS.

DEFINICION. El término alkidal fué originalmente usado por Kienle en 1927 y describe los productos de la -- reacción entre los polialcoholes y ácidos polibásicos. El término de alkidal deriva del inglés alkid, corrupción de alcohol y acid. Con frecuencia se le da el nombre específico de glicftal ó glicftal. debido a que el polímero mas importante de esta serie -- es el de glicerina y ác. ftálico.

El término "alkidal" hoy en día tiende a especificar productos de poliésteres monobásicos compuestos de polialcoholes, ácidos polibásicos y ácidos grasos monobásicos, y se usan principalmente en la industria de recubrimientos. En esta -- industria el término Alkidal, Resina Alkídica y solución Alkídica, se usan invariablemente, aunque la mayoría de los alkidales -- se manejan como soluciones en solventes de hidrocarburos (30 a -- 70 % en peso de alkidal).

El término "alkidal modificado", se usa para describir productos que ahora se asocian con las modificaciones químicas que se llevan a cabo durante la preparación de los alkídales e involucran agentes químicos que no se incluyen en la definición.

HISTORIA. Es de gran conocimiento la reac---- ción por condensación mediante la cual los polialcoholes y áci-- dos polibásicos forman polímeros con características resinosas. -- En 1847, Berzelius obtuvo un polímero resinoso quebradizo, el -- primer poliéster de condensación producido por la reacción del -- ác. tartárico con glicerina. En 1856, Van Bemmenlen, hizo la pr -- mera investigación sistemática de productos de poliésteres resi-

nosos, al preparar glicéridos del ácido succínico y benzoico. En 1856, Debus realizó estudios adicionales sobre este tipo de polímeros. En 1859, Deplazt preparó ésteres de glicol a partir de ácidos D-tartárico y en 1894, Vorländer preparó poliésteres maleato, fumarato y succinato de etilén glicol. En 1901, Wastone ---- Smith preparó por primera vez el polímero de glicerol - anh. ftálico, el cual era cristalino y quebradizo.

El primer impulso hacia la investigación detallada sobre las resinas alquídicas, vino de la industria eléctrica. En 1912, la General Electric, Co., investigó estos productos poliméricos debido a sus características de convertibilidad por acción del calor.

Collahan, Arsem, Dawson y Howel, de los laboratorios de la General Electric, estudiaron a fondo la reacción del anh. ftálico con la glicerina y señalaron que cuando parte - del anh. ftálico se reemplazaba por un ácido monobásico, como el ác. oléico, los productos eran más flexibles y tenían mejor solubilidad que los ftalatos de glicerina.

Durante la primera Guerra Mundial se tuvieron descubrimientos que ayudaron a la fabricación de resinas alquídicas; entre ellos están los procesos prácticos de la catálisis -- oxidativa del naftaleno a anh. ftálico, la apertura de muchas -- nuevas industrias de solventes y el desarrollo de soluciones de nitrocelulosa de baja viscosidad.

En la investigación para mejorar las resinas alquídicas se aprovecha el desarrollo comercial de muchas sustancias químicas tales como el ácido fumárico, anh. maléico, ác. --

isoftálico y de polialcoholes tales como el pentaeritritol, di--pentaeritritol y trimetilol-etano.

CLASIFICACION. La siguiente clasificación se basa principalmente en la naturaleza del ácido graso monobásico-en el alkidal:

1. Secantes.- Son los que presentan ácidos --grasos monobásicos que tienen una estructura insaturada en cantidad suficiente para formar una película delgada (1 a 3 mm) del -alkidal para polimerizar en presencia de oxígeno a la temperatura ambiente, esta película es coherente y sólida.

2. No Secante.- Son aquellos en los cuales la cantidad de estructura insaturada de los ácidos grasos monobásicos es tan baja que no ocurre, ó solo en pequeñísima cantidad, -una polimerización con oxígeno.

3. Semisecantes.- Son los que se comportan de una manera intermedia entre los secantes y no secantes.

Los alkidales secantes a menudo se usan solo-en vehículos de recubrimientos. Los alkidales no secantes se mez-clan con otros materiales polimerizables obteniéndose productos-para acabados.

Los ácidos grasos monobásicos pueden agregarse al alkidal como tales ó pueden añadirse en forma de un trigli-cérido, el cual es referido generalmente como un aceite. Los a--ceites vegetales, tales como el de soya y el de linaza predomi--nan en los alkidales.

Los alkidales se clasifican también de acuer-do con la cantidad de aceite y anh. ftálico presente en el alki-

dal. La composición general es la siguiente:

TIPO DE ACEITE	CONT. DE ACEITE %	ANH. FTALICO %
CORTO	35 - 45	35
MEDIO	46 - 55	30 - 35
LARGO	56 - 70	20 - 30
MUY LARGO	71 - arriba	abajo - 20

#### REACCIONES QUIMICAS

Las reacciones químicas que ocurren durante la preparación de las resinas alquídicas, son las siguientes:

1.- Reacciones de Condensación entre los ingredientes alquídicos ó modificadores alquídicos, incluyendo esterificación; éster - alcohol ó intercambio ácido y eterificación.

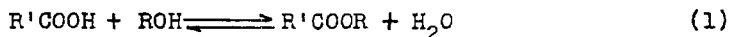
2.- Reacciones de Adición de porciones de hidrocarburos insaturados de los ácidos grasos monobásicos, incluyendo radical libre ó reacción de Diels-Alder, con otros ingredientes alquídicos, modificadores ú oxígeno.

3.- Reacciones de Adición, especialmente del tipo radical libre, con otros ingredientes alquídicos insaturados.

4.- Reacciones laterales, tales como descarboxilación.

#### ESTERIFICACION E INTERCAMBIO ESTER.

La reacción básica involucrada en la preparación de todas las resinas alquídicas es la Esterificación, una de las mas familiares reacciones de Química Orgánica. Considerándolo como un sistema en equilibrio, la reacción es reversible:

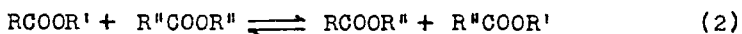


Los principios generales de esterificación se aplican a las resinas alquídicas, pero algunas de las siguientes consideraciones son útiles en la preparación de resinas alquídicas:

La técnica de usar un exceso molar de uno de los reaccionantes sirve para ayudar a que la reacción se efectúe completamente. Un exceso molar de cualquiera de los reaccionantes pasa a ser parte de la estructura alquídica ó puede permanecer como una mezcla física, y en cualquier caso afecta a las propiedades del producto final.

Tanto los polialcoholes como los ácidos polibásicos que se utilizan, obviamente tienen más de un grupo reactivo por molécula. Si se usa una cantidad estequiométrica de pentaeritritol en vez de un alcohol monohidroxílico en la ecuación (1), la mezcla éster resultante puede contener mono, di, tri, y tetraéster en equilibrio, así como pentaeritritol no alterado. - Si además el ácido graso monobásico está compuesto de un gran número de isómeros, la mezcla resultante de productos puede ser de extrema complejidad. La inclusión de un ácido polibásico, tal como el anh. ftálico da las mismas posibilidades de composición. -

El Intercambio éster ó Transesterificación es



En los alquídicos que son medios ó cortos en su contenido de ácido graso, se usa generalmente, un exceso de polialcohol con el objeto de permitir la completa esterificación de los grupos ácidos se basa en que la acidez residual es mas --

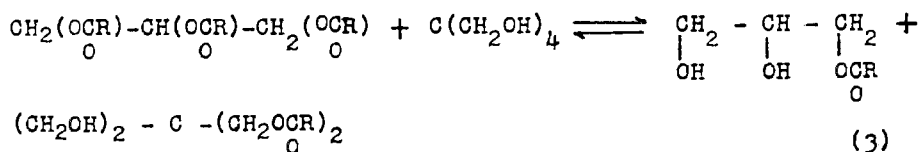
perjudicial para las propiedades de los alquidales y recubrimientos, que el contenido residual de los hidroxilos.

#### ALCOHOLISIS Y ACIDOLISIS.

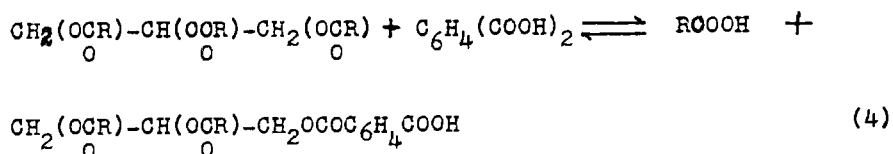
Tanto la alcoholisis como la acidolisis son reacciones usadas en la preparación de alquidales con aceites. -- P.e., si se adiciona anh. ftálico y un polialcohol al aceite simultaneamente, quedan grandes cantidades de ftalato de polialcohol insoluble. Para evitar esto, se emplea ya sea, la alcoholisis para producir ésteres parciales de polialcohol ó ácido respectivamente, antes de la resinificación. Sin embargo, la reacción de acidolisis es de menor uso. Estas reacciones son actualmente casos específicos de esterificación en el sentido de que se involucran solamente grupos hidroxilo, ácido y éster.

En las siguientes ecuaciones se muestra una alcoholisis parcial y una acidolisis parcial de un triglicérido:

#### ALCOHOLISIS:



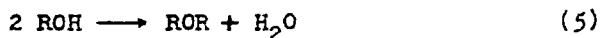
#### ACIDOLISIS:



#### ETERIFICACION.

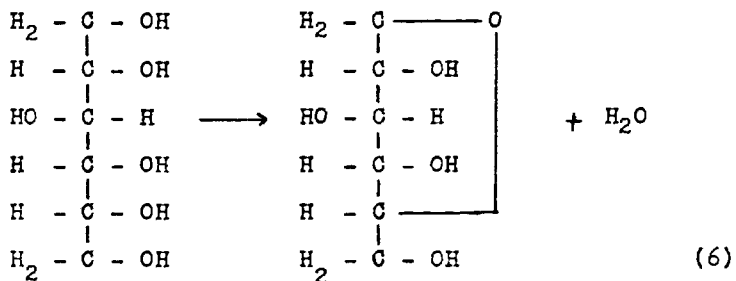
A la temperatura de proceso de alquidales (co-

múnmente de 210-250°C), pueden ocurrir con relativa facilidad -- otras reacciones, como la eterificación de los polialcoholes que ocurre según las siguiente ecuación:



Brett encontró que a 280°C se efectuaba cerca de un 27 % de eterificación con glicerina como polialcohol, pero este producto solamente lo encontró durante la alcoholisis y --- cuando se hallaban presentes un exceso de glicerina y un catalizador alcalino. A una temperatura de más de 240°C, encontró me-- nos del 8 % de eterificación con glicerina, y reportó una peque-- ña eterificación con pentaeritritol a 240°C.

El sorbitol es más propenso a la eterifica--- ción que el glicerol debido a que es capaz de una eterificación-- interna:



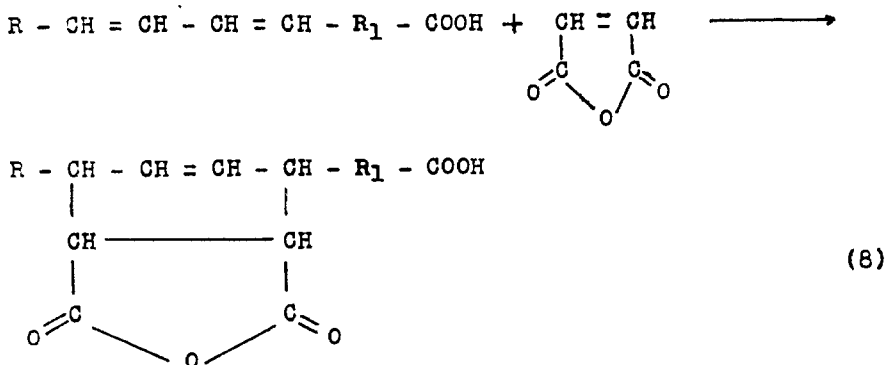
#### REACCIONES DE ADICIÓN DE ACIDOS GRASOS MONOBASICOS INSATURADOS.

Las reacciones no carboxílicas de ácidos gra-- sos monobásicos dependen de la mayor insaturación en el ácido. - Las reacciones en que hay un doble enlace y pares conjugados de-- dobles enlaces, suceden por el mecanismo del radical libre ó por

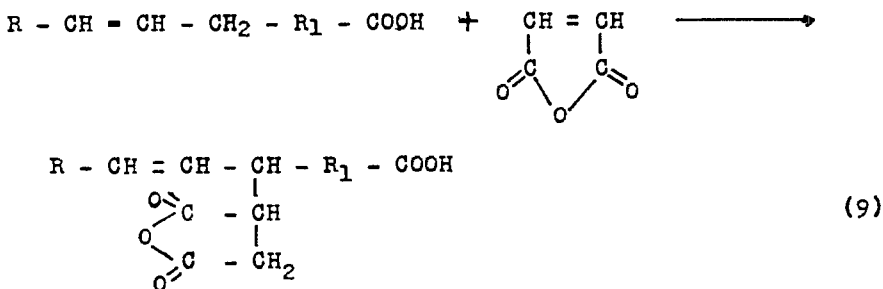




El anh. maléico sometido a la reacción de ---  
Diels-Alder con ácidos grasos de insaturaciones conjugadas, reac-  
cionan como sigue:



Con ácidos grasos que contengan solamente un-  
doble enlace, puede ocurrir una reacción Diels-Alder de diferen-  
te tipo; éste es el segundo tipo de reacción Diels-Alder.



Estas reacciones con el anh. maléico ó con el  
ác. fumárico son muy usadas para incrementar la viscosidad de --  
los alquidales y darles mejor color y dureza a las películas fina  
les.

Ingredientes alquídicos insaturados, tales como los ácidos grasos monobásicos, sirven también como puntos de modificación por reacciones de Diels-Alder, de adición y de Radical Libre. Frecuentemente los ácidos dibásicos insaturados, tales como el maléico ó fumárico, dan insaturación reactiva por adición de radicales libres de monómeros del tipo vinílico ó por reacción con dienos como la brea.

Mediante la selección del polialcohol ó del ácido polibásico pueden obtenerse diferentes grados de dureza, flexibilidad, tenacidad y resistencia química. Por variación de la cantidad y naturaleza del ácido graso sustituyente se modifica la solubilidad, reactividad y la viscosidad. El peso molecular promedio de los alquídicos generalmente varía de 2000 a 3000.

CAPITULO CUARTO  
DIFERENTES PROCESOS PARA  
ALKIDALES Y USOS.

Como anteriormente se discutió, la preparación de resinas alquídicas es básicamente un proceso de esterificación en el cual los ácidos polibásicos y los polialcoholes reaccionan con diversos aceites ó ácidos grasos y agentes modificantes en un reactor y determinadas condiciones.

Hay cuatro métodos básicos aceptables para la manufactura de alquidales y son: el método del ácido graso, el método del ácido graso-aceite, el método de la dilución de aceite y el método de la alcoholisis. Actualmente, los métodos del ácido graso y alcoholisis son los más importantes.

**METODO DEL ACIDO GRASO.** En este método se calienta la carga completa de: ácidos grasos, polialcohol y ácidos dibásicos a la temperatura de reacción (generalmente de 210-250°C, pero puede usarse más alta, 280°C aproximadamente), y se mantiene hasta obtenerse las especificaciones del alquidal. Puede hacerse en este método una variación que consiste en hacer reaccionar el polialcohol con el ácido dibásico antes de la adición de los ácidos grasos, lo que produce un aumento muy rápido en la viscosidad, y una mejor distribución del peso molecular del alquidal, una menor estabilidad con los secantes, una tendencia hacia un secado en la superficie y con frecuencia formación de gel en las películas.

**METODO DEL ACIDO GRASO - ACEITE.** En este método se adiciona en el reactor la carga completa de ácido graso-aceite - polialcohol y ácido dibásico, se eleva la temperatura a 210-280°C y se mantiene en este rango hasta obtenerse las especificaciones requeridas. Los alquidales hechos por este método pro-

ducen recubrimientos de secado mas rápido en la superficie y secado mas lento en el interior de la película, que los obtenidos por el método de la alcoholisis. El tener la proporción correcta de ácidos grasos - aceite, es un factor importante.

METODO DE LA DILUCION DE ACEITE. En este método el alkidal base se prepara ya sea por el método del ácido - graso - aceite, ó por el de la alcoholisis. El alkidal se diluye con aceite a temperaturas elevadas hasta la concentración de aceite deseada. Generalmente los alkidales preparados por este método presentan mejores características de brocheo, pero producen recubrimientos un poco mas suaves, con muy poca retención de color y poca durabilidad, que los alkidales hechos por los métodos de ácido graso ó alcoholisis.

METODO DE LA ALCOHOLISIS. En este método los alkidales se procesan alcoholizando triglicéridos, tales como el de soya y el de linaza, con pentaeritritol ó glicerina. Después de la redistribución de los grupos del ácido graso, los ésteres parciales, que ahora tienen grupos OH libres, se esterifican con los ácidos dibásicos, tales como el anh. ftálico.

Al comparar el método de la alcoholisis con el método del ácido graso, se encuentran las siguientes diferencias en los alkidales hechos por el primero: más alta y más rápida obtención de viscosidad y gelación a un grado de esterificación bajo, recubrimientos mas suaves y de secado mas lento.

La reacción de alcoholisis no catalizada tiene lugar solamente a 280°C ó más. Los compuestos ácidos son ineficaces relativamente como catalizadores. En la fabricación de -

alkidales la alcoholisis de aceites triglicéridos se cataliza generalmente con álcalis y otros compuestos metálicos. Como catalizadores los hidróxidos de metales alcalinos son también efectivos, pero tienen la desventaja de que producen alkidales de color oscuro y forman películas más sensibles al agua. En la preparación alquídica comercial, el litargirio sublimado, es el catalizador de la alcoholisis más preferido, puesto que produce un grado de esterificación mayor, color semejante y alta viscosidad, - en comparación con otros catalizadores de la alcoholisis, tales como las sales de Ca ó sales de Li.

El método general de alcoholisis es el siguiente: El aceite se calienta de 230 a 250°C y después se adiciona el catalizador y el polialcohol; la mezcla se recalienta a 230-235°C. Un método para seguir el curso de la reacción de la alcoholisis es mediante la solubilidad de la mezcla en metanol anhidro. Los aceites triglicéridos son solubles en metanol anhidro, donde los monoésteres son solubles. Cuando dos volúmenes -- por lo menos de metano por volumen de mezcla de la alcoholisis -- da una solución clara, se adiciona el anh. ftálico y se completa la reacción de 210-250°C, hasta las especificaciones deseadas.

La técnica de adicionar un líquido azeotrópico, como ayuda para remover el agua de esterificación, también se emplea en el proceso alquídico. Cuando esto se efectúa, el proceso recibe el nombre de Proceso del Solvente ó Azeotrópico.

En el proceso de fusión, el agua producida en la esterificación se desprende a la atmósfera ó se colecta en un sistema condensador de vapores. En el proceso del solvente la --

cantidad y naturaleza del solvente presente (se prefieren los tipos aromáticos), es comúnmente del 3 al 10 % de la carga, y se ajusta de modo que se produzca un reflujo bastante riguroso a la temperatura de esterificación deseada. Los vapores se condensan y se colectan en un decantador automático que separa el agua y regresa el solvente al reactor. Generalmente los solventes alifáticos no se usan en el proceso del solvente, ya que son pobres solventes del anh. ftálico, el cual puede sublimar y tapar los tubos del condensador de reflujo. En el proceso del solvente, puede controlarse de mejor la temperatura por la adición ó el retiro del solvente que por la regulación del calor aplicado al reactor.

En el proceso del solvente, el procedimiento usual es cargar todos los ingredientes y el solvente, si se hace por el método del ácido graso; si se utiliza el de la alcoholisis, el solvente no se adiciona sino hasta que la alcoholisis se concluye, después de lo cual se agrega el ácido dibásico y el solvente inmediatamente después.



## USOS DE LAS RESINAS ALKIDICAS.

Las resinas alquídicas se usan tanto claras como pigmentadas en cubiertas industriales y comerciales para proteger y decorar una gran variedad de artículos. Los acabados ó - recubrimientos industriales, generalmente se aplican durante el proceso de manufactura del artículo que va a recubrirse. Frecuentemente, se formulan específicamente para encontrar las condiciones deseadas para su aplicación y el uso final del artículo de - manufactura.

Los acabados industriales incluyen primers y - capas finales para estufas, refrigeradores, lavadoras, automóviles, maquinaria, muebles de madera y metal, equipo eléctrico tintas para imprenta, etc..

Los acabados comerciales se pueden clasificar como sigue:

### A.- Acabados para interiores arquitecturales.

#### 1. Alkidales Mate.

a. Pinturas para pared.

b. Primers para pared y selladores.

#### 2. Esmaltes semibrillantes.

#### 3. Acabados brillantes.

a. Pinturas brillantes.

b. Esmaltes.

c. Esmaltes brillantes.

### B.- Acabados para exteriores.

#### 1. Esmalte de fondo.

#### 2. Esmalte de acabado.

### C.- Diversas pinturas comerciales.

1. Pinturas para pisos y acabados de cubiertas.
2. Pinturas químicamente resistentes.

Como previamente se indicó, la naturaleza y - cantidad de aceite en los alquidales, determina un amplio campo-- en su uso final en aplicaciones y produce un efecto importante - sobre las propiedades del recubrimiento como son las siguientes: rapidez en el secado de superficie, rapidez del secado final, -- brillo y retención del mismo, retención de color, resistencia al agua y gasolina, adhesión, flexibilidad, dureza y resistencia al desgaste.

Los formadores de películas termoplásticas -- P.e. nitrocelulosa, hule clorado, y vinilos--, contribuyen a dar ciertas propiedades al recubrimiento, como son un secado rápido, resistencia química y a los solventes, secado por medio de calor fácil desmanchado y si se utilizan procedimientos adecuados de a plicación, el recubrimiento no se levanta.

En recubrimientos, estos materiales tienen -- las desventajas de: poca adhesión, bajos sólidos en aplicación -- viscosa, poco poder cubriente de la película, comúnmente alta -- concentración, poca flexibilidad y alto costo. Mediante la modi- ficación de estos formadores de películas termoplásticas, en com pañía de alquidales, frecuentemente se corrigen estas deficien--- cias.

ALKIDALES CORTOS. Los alquidales cortos que - presentan un contenido de ácidos grasos ó aceite del 30-45 % --- (más del 35 % de anh. ftálico), pueden dividirse en tipos secan-

tes y no secantes.. Presentan altas viscosidades y requieren solventes fuertes como xilol; los recubrimientos hechos a partir de estos alquidales son generalmente aplicados mediante un aspersor-ó por inmersión. Los alquidales no secantes contienen: coco, coco hidrogenado, castor, pelargónico ó ácidos grasos saturados similares. Se usan como plastificantes en lacas de nitrocelulosa y - en esmaltes de horneado combinados con amino resinas (urea y melamina). Como plastificantes las resinas de este tipo contribuyen a proporcionar las propiedades necesarias de adhesión, flexibilidad, durabilidad y retención de color, a los esmaltes automoti--vos y otros, de secado rápido en aplicación de acabados indus---triales.

El alquidal amino resina no secante, se usa en esmaltes de horneado y produce acabados muy duros y flexibles para-automóviles, refrigeradores, lavadoras, hieleras y otros usos en acabados de metales. Dichos esmaltes se usan en exteriores y presentan retención de color, de brillo y son relativamente imper--meables a manchas de comida, jabón agua y a soluciones suaves de ácidos y álcalis.

Los alquidales cortos secantes que contienen ácidos grasos de talloil, aceites de soya, semilla de algodón, de castor dehidratado y de linaza ó los ácidos grasos de los mismos presentan rápido secado al tacto, buen secado al aire, buena ---flexibilidad, buena adhesión, gran duración, buen brillo y buena-retención del mismo, buena retención de color y ciclos de horneado cortos. Estos alquidales tienen utilización muy amplia en la in--dustria de acabados de horneado de todos tipos. Cuando los alquida-

les cortos secantes se hornean, resultan mas durables que los alquidales largos oxidantes y generalmente poseen mejor dureza, mejor resistencia al desgaste, brillo y retención de color. Se usan en escritorios de metal, en persianas, en automóviles, juguetes, en capas protectoras y acabados en lavadoras, ya sean solos ó en mezcla con amino resinas. También se usan como primers de metal. Los alquidales cortos secantes, modificados con resinas de urea, y modificados en catálisis ácida se utilizan en aplicaciones de secado forzado y en acabados para muebles de madera.

**ALKIDALES MEDIOS.** Los alquidales medios presentan un contenido de aceite del 46-55 % 930-35 % anh. ftálico) son los mas versátiles de la familia alquídica y pueden aplicarse con brocha, rodillo ó pistola. Algunas de estas resinas pueden usarse en acabados de horneo con amino resinas. Los tiempos de horneo son mas grandes que los de los alquidales cortos. Los tiempos medios oxidantes dan exoelente brillo, durabilidad y flexibilidad, su secado libre de polvo es corto y endurece rápidamente. Estos alquidales medios se utilizan en esmaltes de secado al aire ó de horneo, pinturas de protección, recubrimientos metálicos decorativos, esmaltes arquitecturales, implementos agrícolas y pinturas para metal, pinturas para pisos y cubiertas, acabados aplicados con rodillo y esmaltes para juguetes.

**ALKIDALES LARGOS.** La tercera categoría de alquidales tiene del 56 al 70 % de aceite modificador y del 20-30 % de anh. ftálico. Estos alquidales son solubles en solventes alifáticos, y son compatibles con muchos aceites y otros vehículos oleorresinosos. Presentan buenas propiedades de brocheo, y tienen

gran aplicación en acabados de estructuras de acero, pinturas marítimas, acabados de parlón, esmaltes arquitecturales para interiores y exteriores y como vehículo para pinturas de aluminio y pinturas de adorno y enrejado. Pueden usarse para fortalecer --- vehículos de aceite de linaza, usados en pinturas de casas y como fortificantes para sistemas de latex - pintura. Los alquidales largos presentan buen secado durante la noche y dan películas -- flexibles de buen brillo, retención del mismo y excelente duración. La dureza, flexibilidad y resistencia a la abrasión que es- tos alquidales presentan, son inferiores a las de los alquidales me- dios.

ALQUIDALES MUY LARGOS. La cuarta categoría de alquidales tiene un contenido de aceite del 70 % y menos del 20% de ácido dibásico. Son solubles en gas nafta y compatibles con -- muchos aceites y vehículos oleorresinosos. Los alquidales muy lar- gos son de secado más lento y presentan buenas propiedades de -- brocheo y durabilidad. Estos tipos de alquidales se utilizan en -- tintas para imprenta, para exteriores y en pinturas para techos, como vehículos base de entintados y como modificador de emulsio- nes de latex.

CAPITULO QUINTO  
EXPERIMENTACION.

## PRINCIPALES MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LOS ALKIDALES.

Los ingredientes alquídicos mas comunes son --  
siguientes:

### ACIDOS POLIBASICOS.

Anh. ftálico  
Ac. isoftálico  
Anh. maléico  
Ac. succínico  
Ac. adípico  
Ac. sebácico.

### POLIALCOHOLES.

Glicerol  
Pentaeritritol  
Dipentaeritritol  
Trimetilol etano  
(2 (hidroxi-metil)-2 metil 1,3 propanodiol)  
Sorbitol  
Trimetilol propano  
(2 etil 2 hidroximetil 1,3 propanodiol)  
Etilén glicol  
Propilén glicol  
Neopropilén glicol  
(2,2 dimetil dipropilén glicol)  
Dipropilén glicol.

### ACEITES.

Linaza  
Soya

Castor deshidratado

Tung

Pescado

Coco

Semilla de Algodón

Cártamo

Ricino. crudo.

#### ACIDOS MONOBASICOS.

Acidos y ács. grasos fraccionados obtenidos -  
de aceites de ácidos grasos de talloil.

Acidos grasos saturados sintéticos.

Pelargónico

Isodecanónico.

#### POLIALCOHOLES.

Los dos polialcoholes predominantemente usa--  
dos en las resinas alquídicas son el pentaeritritol y el glicerol.  
La alta funcionalidad del pentaeritritol lo hace más útil en las  
resinas alquídicas largas que contengan 60 % ó mas de ácido graso.  
Debido a esta gran funcionalidad, el pentaeritritol frecuentemen  
te se usa en mezcla con otro, glicerol ó glicoles, para alquida--  
les que contengan menos del 60 % de ács. grasos, con el objeto -  
de regular la reacción. Los alquidales que contienen pentaeritri-  
tol tienden a tener viscosidades mas altas y pesos moleculares -  
mas altos, secan rápidamente y dan recubrimientos de mayor dure-  
za, con poca flexibilidad, mejor brillo y retención del mismo, -  
mejor resistencia al calor y al amarillamiento, mejor resisten--  
cia al agua y mas durabilidad en exteriores, que los alquidales -



de glicerol con un contenido de aceite, semejante. En pinturas, los tipos de pentaeritritol también presentan mayor adherencia e igual facilidad para pintar con brocha. El penta se usa especialmente con ács. grasos de secado lento, como los de talloil y de semilla de algodón, para que los alquidales resulten con buenos tiempos de secado. La alta funcionalidad del penta (4OH) sobre la del glicerol (3OH) es la principal razón de muchas de estas ventajas.

Otros muchos polialcoholes se han recomendado para usarse en alquidales modificados, pero las cantidades usadas comercialmente son muy pequeñas en comparación con las de penta y glicerina.

El sorbitol, un alcohol exahidroxílico, pasa por una deshidratación intermolecular a la temperatura de esterificación que es de 210-260°C y se usa muy raramente, excepto en pequeñas cantidades con penta.

Otros polialcoholes, tales como el dipentaeritritol, tripentaeritritol, trimetitol etano y trimetilol propano, se usan en cantidades limitadas para impartir propiedades especiales a los alquidales.

#### ACIDOS POLIBASICOS.

El anh. ftálico es en gran parte el más importante de los ácidos polibásicos usados en alquidales, debido a su bajo costo y a las excelentes propiedades que imparte a los alquidales. En años recientes el ác. isoftálico (isómero m-del ácido-ftálico), se ha usado como suplemento, y en algunos casos hasta reemplaza al anh. ftálico, sus alquidales son de gran demanda ya-

que tienen un peso molecular y viscosidad muy altos, tienen buenas características de secado y forman películas mas duraderas, con mejor estabilidad química y resistencia al calor. Los alquidales isoftálicos gelan rápidamente.

Otros ácidos dibásicos que se usan en alquidales en cantidades limitadas incluyen: anh. tetrahidroftálico, tetra cloro anh. ftálico, anh. maléico, ác. fumárico y ácidos grasos dimerizados.

Los ácidos maléico y fumárico se usan frecuentemente para reemplazar parte del anh. ftálico (arriba del 10 % aproximadamente sobre una base molar), ya que estos reaccionan con los ács. grasos insaturados mas rápido que el anh. ftálico; su efecto se usa para incrementar la funcionalidad total del sistema alquídico. Se ha demostrado que la adición de 0.5 a 2 % de anh. maléico como reemplazante del anh. ftálico mejora el color, acelera la reacción y produce una resina mas dura, aumenta la viscosidad y el peso molecular del polímero, dando un menor tiempo de proceso.

Los alquidales que contienen ácidos polibásicos como brea, ác. maléico, anh. maléico ó ác. fumárico se usan en recubrimientos de bajo costo, ya que las películas de estas resinas no tienen la retención de color, flexibilidad, adhesión, retención de brillo ó durabilidad en exteriores, que las de los alquidales de anh. ftálico. Los ésteres de glicerol-anh. ftálico y anh. maléico son resinas duras y quebradizas, pero los ésteres correspondientes del ác. succínico, adípico y sebáico, son suaves debido a sus diferencias estructurales. Estos ácidos dibási-

cos lineales frecuentemente se usan en plastificantes ó en alquidales no secantes mezclados con varios formadores de películas.

El bental (95 % de ác. benzóico), se usa para modificar las uniones transversales de los ácidos dibásicos - mas reactivos, desarrollando así propiedades plastificantes internas en los productos. En la práctica esto significa que en los alquidales cortos se hace posible la reducción de la acidez y el completarse la esterificación antes de que se obtenga una viscosidad demasiado alta ó en su defecto gelación. En el proceso de alquidales largos el bental puede adicionarse casi al final del mismo, para controlar la viscosidad. Las películas de alquidales modificados con bental presentan buen tiempo de secado y de endurecimiento y da mejor resistencia al álcali y al agua.

#### ACIDOS GRASOS Y ACEITES.

El grado y la clase de insaturación en los ácidos grasos secantes, presentan un marcado efecto sobre las propiedades del alquidal final. En general, una saturación trieno contribuye más al tiempo de secado, propiedades de coloración y dureza de la película, que la insaturación dieno. En el desarrollo del secado inicial, un sistema conjugado es ligeramente mejor que los sistemas no conjugados. Las porciones monoinsaturadas y saturadas presentan una pequeña tendencia al secado. La presencia de ácidos saturados inhibe el desarrollo del secado.

El efecto del tipo de aceite sobre las propiedades alquídicas que, de común llevan acabados pigmentados, se presentan en la siguiente tabla:

TABLA 1. Efecto del tipo de aceite sobre las propiedades alquídicas.

Triglicérido ó ác. graso.	No. de <sup>a</sup> Iodo	propiedades del recubrimiento <sup>b</sup>		
		rapidez de secado	retención de color	retención de brillo
Tung	170	↑	↓	↑
Linaza	180			
Castor deshidratado	155			
Cártamo	140			
Segregado de Algodón	130-140			
Ac. grasos de Talloil	125			
Soya	135			
Semilla de Algodón <sup>d</sup>	110			
Cacahuete	108			
Castor <sup>d</sup>	85			
Oliva	85			
Coco	9			

a) Gramos de I absorbidos/100 g. de aceite ó ácido.

b) Propiedades incrementadas ó mejoradas en el sentido de la flecha.

c) La retención del brillo es reversible cuando el alquidal es --mezclado con una resina de urea ó melamina y usado en esmaltes horneados. P.e. un alquidal de coco mezclado con una amino resina tendrá mejor retención de color, que un alquidal de soya mezclado con amino resina.

d) Se requiere una mezcla de alquidales para utilizarse en recubrimientos.

El descubrimiento de la destilación de los ácidos grasos de talloil, que producen mejor retención de color y secado satisfactorio, dió como resultado un aumento en su uso. - Para un secado mas rápido, pero menor retención de color, se u--

san normalmente los alquidales de linaza.

Generalmente, los alquidales no secantes ó no oxidantes se basan en aceites de coco, castor, ó en ácidos grasos de cadena corta y tienen altos contenidos de anh. ftálico. -- No polimerizan por acción del oxígeno, pero pueden polimerizar -- posteriormente por ellos mismos ó por interacción con otros materiales (agente mezclados) y además por calentamiento. Dichos alquidales con frecuencia se usan en mezclas con amino resinas, nitrocelulosa ó hule clorado, donde contribuyen a la plasticidad y a la adhesión; los acabados son horneados para inducir la polimerización. Los recubrimientos tienen buena retención de color, -- flexibilidad y durabilidad.

Los alquidales con un contenido de 30-48 % de aceite se diluyen con hidrocarburos aromáticos, tales como el xilol. Los alquidales con un contenido de más del 48 % de aceite se adelgazan comúnmente con hidrocarburos alifáticos, tales como el gas nafta.

De acuerdo con Earhart, el efecto cualitativo general del contenido de aceite de la soluciones alquídicas, las propiedades en pinturas y en recubrimientos de los alquidales, -- son los siguientes:

1.- Cuando el contenido de aceite aumenta, se obtiene un mejoramiento en la fluidez de la pintura y pueden estabilizarse las características de la misma, se tiene un brocheo mas fácil, mejor molienda del pigmento, pero presenta un incremento en el escurrimiento de la pintura.

2.- Con la disminución del contenido de acei-

te hay un incremento en la viscosidad de la solución, en la dureza del recubrimiento, en el brillo inicial y en la retención del mismo y se mejora el color.

3.- Con un contenido de aceite del 50 %, se tienen propiedades óptimas de secado, resistencia al agua y al exterior.

#### SECANTES.

El secado de los alquidales tanto como el secado de los triglicéridos se acelera por la adición de sales de metales multivalentes, tales como el Co, Pb y Mn. El mecanismo de secado mediante polimerización del alquidal ó aceite inducida por acción del oxígeno, aún no se comprende con exactitud, pero la explicación razonable es que la porción metálica sirve para descomponer hidropéroxidos a radicales libres que inician la polimerización. La porción orgánica de la sal sirve meramente para solubilizar el metal en el alquidal.

La selección del tipo y la naturaleza del secante es importante para un secado rápido y uniforme. Esta selección está influenciada no solo por el tipo y cantidad de aceite y pigmentación del alquidal, sino también por las condiciones, tales como horneado, bajo las cuales se produce el secado. La concentración del secante se expresa en términos de porcentaje basado en el peso del metal sobre sólidos de resina.

Generalmente se usan dos metales, uno para el secado de la superficie y el otro para el secado a través de la cubierta; un aspecto importante es de prevenir el secado de la superficie del recubrimiento, antes de que el suficiente oxígeno

haya sido absorbido. Generalmente, las concentraciones del secante se hallan entre los rangos de 0.1 a 0.6 % de Pb y de un 0.02- a 0.06 % de Co.

#### MODIFICADORES.

La modificación alquídica se define como una - reacción química que se lleva a cabo durante la preparación del alquídico, la cual incorpora agentes químicos que no están dentro de la clasificación de los llamados ingredientes alquídicos --polialcohol, ác. polibásico, ó ác. graso--. Algunos de los modificadores nombrados mas adelante deben considerarse actualmente como modificadores. La razón para modificar es la economía ó para conferir alguna propiedad deseada. La cantidad del modificador - puede ser tan alto como del 40 % del alquídico total, pero el 10 - 25 % es lo mas común.

Entre los modificadores se encuentran: la - brea ó éster de brea, resinas fenólicas, estireno, viniltolueno, metil metacrilato, acrílico nitrilo, silicones, epoxis e isocianatos.

#### AGENTES DE MEZCLADO.

Los componentes de cualquier resina alquídica y la proporción de los mismos, se varían según el uso del alquídico. Una de las propiedades mas importantes de las resinas alquídicas es su fácil combinación con un gran número de otras resinas poliméricas. Las resinas alquídicas contribuyen a tener un recubrimiento con: flexibilidad, adhesión, durabilidad y brillo; - la adición de un aditivo polimérico puede dar mejor dureza y ayuda a un secado mas rápido; da más flexibilidad y resistencia a -

la corrosión, resistencia química, resistencia al calor y una mejor retención de color.

Puede perfeccionarse por medio del mezclado - un amplio rango de características. Comúnmente los alquidales --- constituyen la mayor parte de la mezcla final, pero los alquidales se añaden también en cantidades pequeñas cuando las propiedades del material principal se desean resaltar.

La nitrocelulosa, las amino resinas y el hule clorado son tres de los agentes mas usados en el mezclado con alquidales.

A continuación se exponen las propiedades individuales del recubrimiento de los alquidales mezclados con los ingredientes de mezclado:

Para incrementar la rapidez del tiempo de secado, se adiciona: nitrocelulosa, polímero de vinilo, resinas fenol-formaldehído, hule clorado, ésteres de brea y fenoles modificados.

Para incrementar la dureza y la resistencia a la deformación, se adicionan: fenoles, amino resinas, ésteres de brea, hule clorado, epoxies y poliisocianatos.

Para mejorar el color y la retención del mismo, se adiciona: acrílicas y aminoresinas (especialmente melaninas).

Para mejorar el brillo y retención del mismo, se adiciona: ésteres de brea, amino resinas (especialmente melaninas) y acrílicas.

Para mejorar la durabilidad, se adiciona: a--



crílicas y amino resinas, especialmente melaminas.

#### ADELGAZADORES.

La solubilidad de los alquidales en solventes derivados del petróleo depende de la cantidad y tipo del modificador. Un alquidal que contenga 24 % de aceite de linaza ó de soya, no es soluble en gas nafta. Sin embargo, es soluble en xilol. Una formulación semejante que contenga 40 % de los mismos ácidos grasos, es completamente soluble en gas nafta.

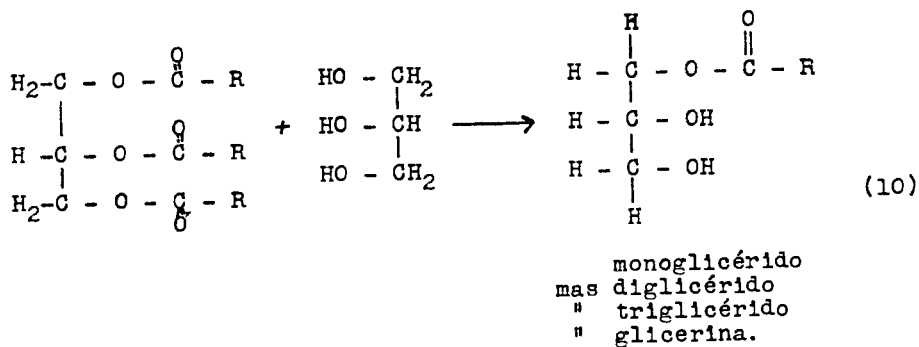
Los solventes: gas nafta, xileno, tolueno y solventes derivados del petróleo tratados, en general son satisfactorios, ya sea como el solvente total ó como tan sólo una parte reemplazante, cuando la resina alquídica no es completamente soluble en gas nafta. En general, para una modificación de aceite que sea menor del 33 %, se requiere comúnmente xileno ó un tipo de solvente similar. La modificación de aceite que sea del 33 al 45 % permite una mezcla de solventes del tipo xileno y gas nafta; y modificaciones de aceite superiores al 45 % en la mayoría de los casos permite que todo el solvente sea gas nafta.

## ALCOHOLISIS.

La reacción de aceites secantes, semisecantes ó no secantes con polialcoholes, para formar monoglicéridos en la presencia de catalizadores es una gran ventaja que aprovecho en la realización de la presente experimentación, para llevar a cabo mas fácilmente el proceso de los alkidaes.

El anh. ftálico es insoluble en la mayoría de los aceites secantes ó semisecantes. Sin embargo, es soluble en los monoglicéridos, por lo que la glicerina se hace reaccionar con los aceites para formarlos. Dos moles de glicerina reaccionan con un mol de aceite de linaza para formar monoglicéridos suficientes para producir una solubilidad completa del anh. ftálico.

El mecanismo de reacción es el siguiente:



1.- PREPARACION DE MONOGLICERIDO A PARTIR DE ACEITES POR ALCOHOLISIS. La alcoholisis es la reacción de un alcohol con un triglicérido para formar un monoglicérido. Los triglicéridos pueden reaccionar muy fácilmente con el polialcohol en la presencia de un catalizador adecuado para producir mono y

diglicéridos, los cuales reaccionan libremente con el componente ácido para producir resinas.

Los aceites de linaza, soya, de semilla de algodón, tung, pescado y de castor deshidratado, son los más comúnmente empleados en la formulación de resinas alquídicas. El anhídrico es insoluble en la mayoría de los aceites, con la excepción del de castor crudo, en que sí es soluble el anhídrico.

La alcoholisis es uno de los pasos más importantes en el proceso de las resinas alquídicas (tipo alquídico - aceite). Cuando el monoglicérido presente, carece de uniformidad - afecta al proceso alquídico, a la viscosidad y a las propiedades finales de los alquídicos; entre estas últimas se tienen poco brillo, poca estabilidad y pobre apariencia de la película.

## 2.- TÉCNICA DE LA PRUEBA DE LA ALCOHOLISIS. -

Hay dos pruebas que indican rápidamente que se ha completado la reacción. Estas pruebas están basadas en la solubilidad del alcohol metílico en el monoglicérido. A medida que se forman más y más monoglicéridos, el metanol viene a ser cada vez más soluble en el producto de la alcoholisis. Generalmente se recomienda metanol anhidro como el más adecuado para esta prueba, puesto que sus características permiten una mayor exactitud en la lectura, - las pruebas se dan a continuación:

Prueba del Metanol en Caliente.- Introducir una muestra caliente de productos en un tubo graduado que permita representar un volumen. Adicionar un volumen igual de metanol anhidro y calentar sobre un "hot plate" ó en un mechero hasta que aparezca un ligero hervor. Agitar la muestra. Si no clarea,-

descartar y 5 min. después tomar otra muestra y proceder como --  
previamente se describió. Si clarea, adicionar otro volumen de --  
alcohol. Proceda tomando muestras a intervalos de 5 min. hasta --  
que un mínimo de 4 volúmenes de alcohol sean solubles en 1 volu-  
men de producto. Este se considera el punto final de la alcoholi-  
sis e indica que hay suficiente monoglicérido para disolver al --  
anh. ftálico.

Prueba de Solubilidad a Temperatura Ambiente.-  
Otro procedimiento consiste en realizar la prueba a temperatura-  
ambiente, solo que la solubilidad del alcohol en el producto es-  
ligeramente menor. El punto final de esta prueba a temperatura --  
ambiente probablemente esté entre 3 a 4 volúmenes de metanol por  
un volumen de producto.

Si las condiciones de operación son tales que  
la temperatura ambiente varíe de un día a otro, entonces se reco-  
mienda emplear la prueba en caliente, puesto que en ella la tem-  
peratura se controla.

3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ALCOHO-  
LISIS. Conforme la temperatura se eleva, el grado de alcoholi--  
sis se incrementa, por lo que se recomienda operar la alcoholi--  
sis a temperatura tan alta como prácticamente sea posible. Cuan-  
do se usa pentaeritritol como polialcohol, deben usarse técnicas  
específicas, debido a su elevado punto de fusión (230-250°C), se  
recomienda adicionar el pentaeritritol al aceite a una temperatu-  
ra igual ó mayor que su punto de fusión y para resultados ópti--  
mos el pentaeritritol debe adicionarse lentamente en tal forma,-  
que la temperatura de la carga no disminuya.

4.- EFECTO DEL CATALIZADOR SOBRE LA ALCOHOLISIS. Para obtener mono ó diglicéridos a partir de aceites (triglicéridos), se recomienda el uso de un catalizador. Las siguientes sustancias den resultados satisfactorios: óxidos de Pb, Ca, Ba y Zn; hidróxidos de Ca, Ba y Na; naftenatos de Pb, Ca, Na, Zn Ba, Li y Ce.

Los siguientes datos ilustran el efecto de diferentes catalizadores sobre el tiempo de conversión por la prueba de solubilidad en metanol en caliente. El estudio se realizó con una carga compuesta de 80 % de aceite, tanto de linaza como de soya y 20 % de glicerina. El aceite y la glicerina se calentaron a 110°C. El catalizador se adiciona y la mezcla se calienta a 250°C y se mantiene a esa temperatura hasta que se obtenga la máxima solubilidad en metanol. Se usa CO<sub>2</sub> como gas inerte.

TABLA 2. Efecto del tipo de catalizador en la alcoholisis.

ACEITE	CATAL.	% <sup>1</sup>	TIEMPO DE CONVERSION MIN.	cc. DE METANOL SOLUBLE EN lcc. DE PRODUCTO.
Linaza	PbO	0.15	43	4
Soya	PbO	0.07	52	4
Soya	Ca(OH) <sub>2</sub>	0.12	33	4
Linaza	BaO	0.07	60	4
Soya	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.07	80	4
Linaza	NaOH	0.15	36	4
Linaza	naft. Ca	0.08	35	4

1 El porcentaje que figura es el contenido de metal en peso de glicerina.

Un estudio de la tabla indica que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es el catalizador mas efectivo, en tanto cuanto el factor tiempo sea importante, por lo que se escogió para emplearlo en las alcoholisis de los alquidales por investigar posteriormente.

El  $\text{PbO}$  es también muy eficiente, mientras que el  $\text{BaO}$  y el  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , tienen un efecto catalizante muy bajo.

5.- CANTIDAD DE CATALIZADOR REQUERIDO. La cantidad así como el tipo de catalizador, tienen un efecto importante sobre el grado de conversión a monoglicéridos. La cantidad de catalizador empleado se basa comúnmente en la cantidad de polialcohol.

El estudio sobre el efecto de la concentración del catalizador, se llevó a cabo con una carga compuesta del 80 % de aceite de linaza, el cual se hace reaccionar con un 20 % de glicerina. El aceite de linaza y la glicerina se calientan a  $110^\circ\text{C}$ , y se adiciona la cantidad de catalizador indicada en la tabla 3, y se continúa la reacción a  $250^\circ\text{C}$ , hasta obtener la máxima solubilidad en metanol. Los resultados se presentan en la tabla No. 3.

6.- EFECTO DE LA CONTAMINACION ACIDA SOBRE EL CATALIZADOR. Los materiales ácidos que se encuentren en la mezcla de alcoholisis reaccionan con el catalizador, causando su precipitación y por lo tanto inhibiendo su efecto. Puesto que se se usa tan sólo una pequeña cantidad de catalizador, la presencia de una pequeña cantidad de ác. ftálico u otro material ácido destruiría al catalizador.

Estos residuos ácidos se acumulan en las pare

TABLA 3. Efecto de la Concentración del Catalizador.

CATALIZADOR	% DEL CONTENIDO DE METANOL SOBRE GLICERINA.	t DE CONVERSION EN MIN.	cc DE METANOL SOLUBLE EN 1cc DE PRODUCTO.
PbO	0.15	43	4
PbO	0.07	56	4
PbO	0.03	no hubo conversión en 2 h.	
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.12	33	4
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.06	32	4
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.02	64	4

des del reactor ó en la base del condensador. Dichos residuos -- pueden removerse por reacción con el polialcohol a una temperatura lo suficientemente alta para producir la esterificación. Los-residuos de materiales ácidos se esterifican a las temperaturas-de reacción (aproximadamente 250°C), por medio de los polialcoho-les, si estos tienen contacto físico con los residuos. La descon-taminación puede completarse usando suficiente agitación ó me---diante volatilización y condensación del alcohol a través de las areas contaminadas.

#### FACTORES DEL PROCESO AZEOTROPICO.

En la investigación de los alkidales se esco-gió el proceso azeotrópico para llevar a cabo la esterificación, en este proceso se emplea un solvente para facilitar la remoción del agua producida durante la reacción.

#### EQUIPO Y OPERACION.

1.- Equipo. La mayoría del equipo estándar para el proceso de alquidales, se construye con varias aleaciones de acero inoxidable austenítico. Para el laboratorio por lo general se usa el vidrio, ya que da buen color en el producto final al igual que el acero inoxidable.

2.- Agitación. La agitación es un factor muy importante en la alcoholisis y en el proceso de las resinas alquídicas. Una agitación completa es necesaria, dado que algunos de los ingredientes son inmiscibles, y además el grado de reacción química depende del movimiento de las moléculas. La agitación puede producirse por paletas, hélices ó turbinas. Sin embargo, se ha encontrado que el tipo de agitadores de turbinas, dan mejores resultados en la alcoholisis y en el proceso alquídico. La agitación se inicia tan pronto como los constituyentes se mezclen y se continúa hasta que el producto esté listo para adelgazarse.

Para óptimas condiciones de mezclado, el diámetro de la turbina no debe ser menor de  $1/3$  del diámetro del reactor y la velocidad tangencial de la turbina debe variar entre 600 - 800 ft. por min. Por otra parte la velocidad tangencial y la profundidad de la turbina en el reactor son importantes para la alcoholisis y la esterificación.

3.- Gas inerte. El gas inerte burbujeado a través de la mezcla reaccionante, es esencial para la preparación de alquidales. El uso del gas inerte mejora la agitación, el color y la velocidad de reacción, ya que ayuda a remover el agua producida. El efecto turbulento del burbujeo intensifica el efecto de la agitación y de esta forma se acelera la alcoholisis y -



la esterificación. La formación del color durante el proceso, se atribuye generalmente a una oxidación. El burbujeo del gas inerte a través de los reactivos, reduce al mínimo la posibilidad de coloración debido a la oxidación (polimerización de ácidos grasos y formación de color). Para completar la esterificación, es necesario sacar el agua producida. Si el agua permanece en el producto, la reacción se hace reversible, y la prueba de acidez arrojará un valor muy alto, en la presencia de agua. Las burbujas de gas inerte, sacan el vapor de agua conforme esta se forma.

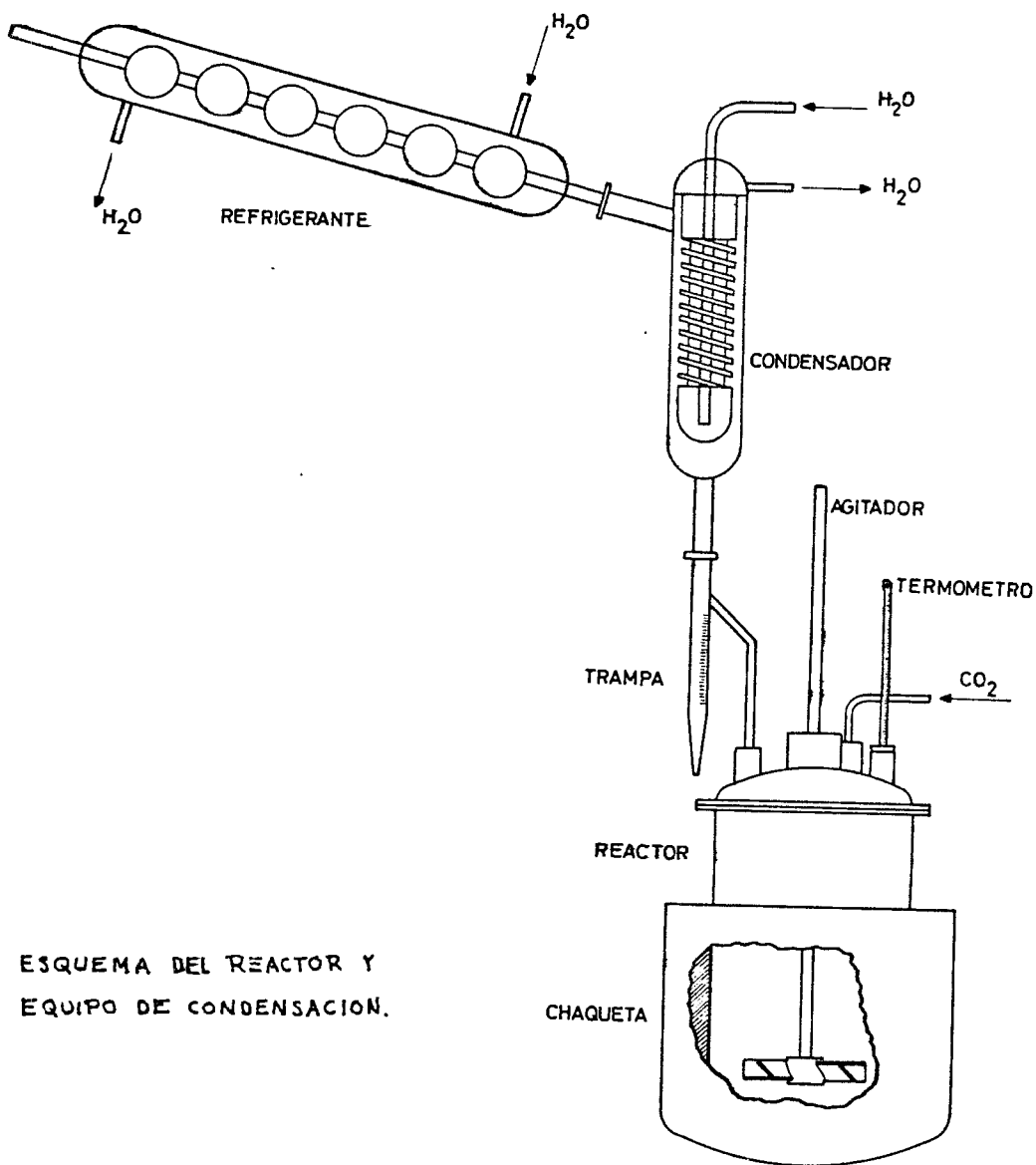
El CO<sub>2</sub>, el N<sub>2</sub> ó mezclas de gases de combustión de los mismos, son los tipos que se prefieren. El gas inerte se burbujea desde el principio del calentamiento en la alcoholisis y se continúa hasta que la carga se termina, incluyendo el adelgazado. La cantidad de gas empleada comúnmente varía de 0.005 a 0.04 ft. cu. por min. por galón de carga.

La agitación y la atmósfera de gas inerte producen los siguientes efectos: una reacción mas completa, una distribución mas uniforme del peso molecular, reducción de las reacciones secundarias y obtención de colores alquídicos mejores.

4.- Condensadores. Los refrigerantes de aire ó de agua, se emplean cuando es necesario atrapar ingredientes volátiles. Su objeto es retener los alcoholes de bajo punto de ebullición y reducir la degradación del color por la oxidación con aire. Se tienen sistemas de condensadores parciales y totales. El condensador parcial se opera para hacer regresar al reactor todos los ingredientes reactivos, como glicoles de bajo pun-

to de ebullición, polialcoholes de alto punto de ebullición, anhftálico, ó ács. grasos, y también separa estos materiales del agua producida en la reacción ó del azeotropo. El azeotropo se -- condensa en el condensador total y pasa a un decantador, desde - el cual se regresa el solvente azeotrópico a la mezcla en el --- reactor.

5.- Calentamiento. El principio del calentamiento puede ser: coke, gas, aceite, electricidad ó circulación de líquidos. El calor puede ser directo, reflectado ó enchaquetado. Es muy importante proporcionar calor constante y uniforme, - para obtener cargas duplicadas.



ESQUEMA DEL REACTOR Y EQUIPO DE CONDENSACION.

FORMULACION Y CALCULO DE ALKIDALES BASADOS EN ACEITES.

La fórmula utilizada para calcular las fórmulas de alquidales - aceites modificados, que se procesan mediante alcoholisis, de acuerdo con Hercules Power Co. es la siguiente:

$$\text{gramos de aceite requeridos en la carga.} = \left[ \frac{\% \text{ del aceite en el alquidal final.}}{100 - \% \text{ del aceite en el alquidal final.}} \right]$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{gramos de polialcohol} \\ \text{necesarios para este-} \\ \text{rificar 148 g. de anh.} \\ \text{ftálico.} \end{array} + \begin{array}{l} \text{exceso de po} \\ \text{lialcohol en} \\ \text{gramos.} \end{array} + 148 - 18 \right]$$

simplificando:

$$\text{g de aceite} = \frac{\% \text{ aceite}}{100 - \% \text{ aceite}} (148 + \text{g de poli-} + \text{g de exceso} - 18)$$

$$\text{alcohol.} \quad \text{de polialcoh.}$$

Los pesos equivalentes de las materias primas de los alquidales son los siguientes:

COMPUESTO	PESO EQUIVALENTE
Anh. maléico	49.0
Anh. Ftálico	74.0
Ac. benzóico	122.0
Glicerina (99%)	31.0
PE técnico	35.4
PE chileno	36.4
Trimetiloetano	40.0

Sustituyendo el peso equivalente de cada poli alcohol, en la fórmula general de alquidales modificados con acei

te y simplificando, se obtienen fórmulas específicas para cada uno de ellos y son las siguientes:

Con glicerina:

$$\text{g. de aceite} = \frac{\% \text{ aceite}}{100 - \% \text{ aceite}} \quad (192 + 0.62 \times \% \text{ exceso OH})$$

Con pentaeritritol técnico:

$$\text{g. de aceite} = \frac{\% \text{ aceite}}{100 - \% \text{ aceite}} \quad (200.8 + 0.708 \times \% \text{ exceso OH})$$

Con trimetilol etano (trimet):

$$\text{g. de aceite} = \frac{\% \text{ aceite}}{100 - \% \text{ aceite}} \quad (210.0 + 0.80 \times \% \text{ exceso OH})$$

Obtenidos ya los gramos de aceite mediante las fórmulas anteriores, se pasa a calcular el resto del material, un ejemplo lo mostrará claramente:

Un alkidal con 30 % de aceite, anh. ftálico, PE técnico, y utilizando un exceso de OH del 36 %.

$$\text{g de aceite} = \frac{30}{100 - 30} \quad (200.8 + 0.708 \times 36)$$

$$\text{g de aceite} = \frac{30}{70} \quad (22.629) = 96.5 \text{ g.}$$

Acete	96.5	-	96.5/340.78 X 100	-	28.2 %
Anh. ftálico	148.0	-	148.0/340.78 X 100	-	43.7 %
PE	<u>96.28</u>	-	96.28/340.78 X 100	-	<u>28.1 %</u>
	340.78				100.0

ALKIDAL RD - 3550 - TR - X

Las especificaciones requeridas son: 35 % de aceite de ricino deshidratado, anh. ftálico, trimet, 35 % de --- exceso de OH, 50 % de sólidos en Xilol, y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como catalizador.

1. FORMULACION.

$$\text{g de aceite} = \frac{\% \text{ aceite}}{100 - \% \text{ aceite}} (210 + 0.80 \times \% \text{ exceso OH})$$

$$\text{g de aceite} = \frac{35}{65} (210 + 0.80 \times 35) = 127.0 \text{ g.}$$

Ricino desh.	-	127	-	33.3 %
Anh. ftálico	-	148	-	38.6 %
Trimet	-	108	-	28.1 %
		<u>383</u>		<u>100.0</u>

$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.11\%$  como metal sobre trimet.

Trifenilfosfito (TFF) = 7.5 partes sobre el catalizador.

Hidroquinona = 0.027 % sobre sólidos totales.

Xilol 6 % de la carga total para reflujo.

2. CARGA.

Ricino Desh.	333.000
Trimet	83.000
Hidróxido de Ca.	0.170
Trimet	198.000
Anh. ftálico	386.000
TFF	1.300
Xilol	60.000

Hidroquinona	0.270
Xilol.	cbp.

### 3. TECNICA.

Poner el CO<sub>2</sub>, calentar el aceite a 200°C, adiccionar 30 g. de trimet, subir a 235°C y mantener por 10 min., adiccionar el Ca(OH)<sub>2</sub> y 53 g. de trimet, mantener a 235°C hasta alcoholisis 1 X 4. Bajar a 200°C y adiccionar el TFF y el resto del material, menos la hidroquinona, mantener a 185°C hasta que desaparezca lo turbio. Subir a 200°C y mantener por 60 min., si es necesario subir a mas de 230°C, hasta viscosidad T-V, y acidez menor de 20. Antes de adelgazarse, adiccionar la hidroquinona.

### 4. PROCESO

Operaciones	Tiempo	T°C	Acidez KOH/g	Visco. a 25°C
Encendido	15:10	25		
Adición 30g trimet	15:45	200		
Adición catal. y trimet.	16:10	235		
Alcoholisis	16:50	235	1 X 4	
Encendido	8:15	25		
Ad. resto mat.	9:00	0 200		
Subió a 200°C	10:30	90 200		
1er. Control	11:30	120 200	36.0	D
2o. Control	12:45	225 200	32.0	E
3er. Control	13:30	270 225	22.5	H
4o. Control	13:50	290 230	16.5	U-V
5o. Control	14:20	320 220	14.6	V-W
Adelgazó	14:30	330 220		

330 min. de reacción

Producción de agua:

Tiempo	cc. de agua	T°C
9:45	16.0	190
10:45	30.0	200
12:00	33.0	201
12:40	35.5	200
13:30	<u>39.5</u>	210
	39.5 cc totales.	

La resina dió especificaciones satisfactorias y se repitió una vez más, obteniéndose resultados semejantes. Se hizo uso del TFF, para mejorar el color ya que la reacción es un poco mas lenta. Se probó este alkidal en un esmalte para acabados de horneo en combinación con una resina melamina formaldehído en una relación alkidal/melamina 70/30 en base de sólidos, para uso en roal-coating. La pintura presentó las siguientes especificaciones: viscosidad 55 seg., fineza mas de 7, peso por litro 1.136 Kg/l.. Se aplicó en panel con barra de sección redonda 25, El acabado se horneó a 250°C-55 seg. y presentó una dureza - H, R al impacto 100, Flexión 4T, y un brillo de 98.



Alkidal RD - 3550 - G - X

Las especificaciones requeridas son: 35 % de aceite de ricino deshidratado, anh. ftálico modificado con Ac. - benzóico en una relación AF/AB 90/10, glicerina, 45 % exceso de - OH, 50 % de sólidos en Xilol, Ca(OH)<sub>2</sub> como catalizador.

1. FORMULACION.

$$\text{g de aceite} = \frac{35}{100 - 35} (192 + 0.62 \times 45)$$

$$\text{g de aceite} = \frac{35}{65} (219.19) = 118.0 \text{ g.}$$

				%
Ricino desh.	- 118.0	- 118.0	-	32.5
A. Ftálico	- , 148.0	- 126.2	-	34.6
A. Benzóico	- -	- 24.4	-	6.8
Glicerina (94%)	- 89.9/94	- <u>95.5</u>	-	<u>26.1</u>
		364.1		100.0 %

Ca(OH)<sub>2</sub> = 0.114 % de metal sobre glicerina.

Hidroquinona = 0.027 % sobre sólidos totales.

Xilol = 6 %, de la carga total para reflujo.

2. CARGA.

Ricino Desh.	325.000
Glicerina	80.000
Hidróxido de Ca.	0.170
Glicerina	181.000
Anh. ftálico	346.000
Ac. benzóico	68.000
Xilol	60.000

Hidroquinona	0.270
Xilol	obp.

### 3. TECNICA.

Poner el CO<sub>2</sub>, calentar el aceite a 200°C, y adicionar 27 g de glicerina, subir a 235°C y mantener por 10 min. adicionar el Ca(OH)<sub>2</sub> y 53 g. de glicerina, mantener a 235°C hasta alcoholisis 1 X 4. Bajar a 200°C y adicionar el resto del material menos la hidroquinona. Mantener a 185°C hasta que desaparezca lo turbio, subir a 200°C y mantener por 60 min., subir a -- 215°C hasta obtener una acidez menor de 20 y viscosidad de T-V y antes de adelgazar, adicionar la hidroquinona.

### 4. PROCESO.

Operaciones	Tiempo	T°C	Acidez KOH/g	Viscosidad a 25°C
Encendido	15:30	25		
Ad. de gliceri na	15:45	200		
Ad. del catal. y glicerina.	16:05	235		
Alcoholisis.	17:05	235	1 X 4	
Ad. resto mat.	8:45	0 200		
1er. Control	10:30	105 205	34.0	R
2o. Control	11:00	135 200	23.2	T-U
3er. Control	11:40	175 210	17.95	V
Adelgazó	11:50	<u>185</u> 205		

185 min. de reacción.

Producción de agua:

tiempo	cc. de agua	T°C
9:15	16	185
9:45	31	190
10:15	43	196
10:30	52	200
12:05	57	210

57 cc totales.

La resina dió especificaciones satisfactorias se repitió una vez mas y se obtuvieron resultados semejantes. Se toman como buenas tanto la formulación como la técnica, y este -alkidal se prueba en un esmalte para acabados de horneó en combi nación con una resina melamina formaldehído en una relación so-- bre sólidos alkidal/melamina de 70/30 y de uso en boal-coating.- La pintura presentó las siguientes especificaciones: viscosidad- de 28 seg., fineza de más de 7, peso por litro de 1.122 Kg/l, se aplicó en panel con barra 25 de sección redonda, y se honeó el a cabado a 250°C - 55 seg. y presentó las siguientes especificacio nes: brillo 60, dureza H, R al impacto 160, flexión 4T.

ALKIDAL SO - 3550 - TP -X

Las especificaciones requeridas son: 35 % de aceite de soya ARB, PE técnico modificado con trimet en una relación P/T 75/25, un exceso de OH del 40 %, anh. ftálico modificado ác. benzóico en una relación AF/AB de 90/10, 50 % de sólidos en Xilol, y Ca(OH)<sub>2</sub> como catalizador.

1. FORMULACION.

$$\text{g de aceite} = \frac{35}{100 - 35} (200.8 + 0.708 \times 40)$$

$$\text{g de aceite} = \frac{35}{65} (229.12) = 123 \text{ g.}$$

				%		
Soya ref.	-	123.00	-	123.00	-	32.6
A. ftálico	-	148.00	-	126.20	-	33.6
A. benzóico	-	-	-	24.40	-	6.5
Penta	-	82.02	-	74.34	-	19.8
Trimet	-	-	-	28.00	-	7.5
				376.94		100.0 %

Ca(OH)<sub>2</sub> = 0.11 % como metal sobre polialcohol.

Xilol = 6 % de la carga total para reflujo.

2. CARGA.

Soya ref.	326.000
Trimet	75.000
Penta	20.000
Hidróxido de Ca	0.190
Penta	178.000
A. ftálico	336.000
A. benzóico	65.000

Xilol	60.000
Xilol	cbp

### 3. TECNICA.

Poner el CO<sub>2</sub>, calentar el aceite a 200°C, adicionar 20 g. de penta, subir a 235°C y mantener por 10 min., adicionar el Ca(OH)<sub>2</sub> y el trimet y mantener a 235°C hasta alcoholisis 1 X 4. Bajar a 200°C y adicionar el resto del material, mantener a 180°C durante 60 min, subir a 200°C y mantener por 45 -- min., subir a 215-220°C y mantener hasta obtener viscosidad de -  
V-W y acidez menor de 10.

### 4. PROCESO.

Operaciones	Tiempo	T°C	Acidez KOH/g	Viscosidad a - 25°C
Encendido	15:05	30		
Adición penta	15:30	200		
Ad. oatal. y trimet	16:05	235		
Alcoholisis	16:50	235	1 X 4	
Encendido	8:25	25		
Ad. resto mat.	9:05	0 200		
subió a 180°C	9:40	35 180		
1er. Control	10:40	95 180	28.3	D
subió a 200°C	11:05	120 200		
2o. Control	11:55	170 200	10.2	T
subió a 215°C	12:30	205 215		
3er. Control	13:00	235 215	6.1	X
Adelgazó	13:15	<u>250</u> 190		

250 min. de reacción

Producción de agua:

Tiempo	cc. de agua	T°C
10:00	8	180
10:20	13	180
10:40	15	180
11:00	23	196
11:30	29	200
12:15	36	208
13:00	<u>41</u>	215

41 cc totales.

Este alkidal se repitió dos veces, obteniendo se en ambas, resultados semejantes y satisfactorios, por lo que se toma como correcta la formulación y la técnica. Este alkidal se probó en un esmalte para acabados de horneado en combinación -- una resina de urea formaldehído, y se observaron también las propiedades de secado al aire del alkidal, usando como secantes: -- 0.05 % de Co, 0.5 % de Pb, y 0.1 % de Ca sobre sólidos de la resina.

La pintura hecha en una relación alkidal/urea de 70/30 dió los siguientes resultados: visc. 177 seg., fineza 6 peso por litro 1.112 Kg/l, se aplicó en panel con barra 0.006" - de sección plana y el horneado fué a 140°C - 20 seg, el acabado -- presentó los siguientes resultados: brillo 79, dureza más de 3H, R al impacto 0, flexión 4T.

La pintura hecha en una relación alkidal/urea de 75/25 dió los siguientes resultados: visc. 179 seg., fineza 6 peso por lt. 1.115 Kg/l. Se aplicó en panel con barra 0.006" de-

sección plana, el horneó fué a 140°C - 20 .seg. El acabado presentó los siguientes resultados: brillo de 83-80, dureza 2H, R al - impacto mayor de 20, Flexión 4T.

ALKIDAL SO - 3550 - TG - X

Para la prueba No.1, hecha sobre este alkidal las especificaciones fueron las siguientes: 35 % de aceite de soya ARB, anh. ftálico y ácido benzóico en una relación AF/AB de - 90/10, glicerina y trimet en una relación G/T de 75/25, exceso - de OH 36 %, 50 % de sólidos en Xilol,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como catalizador.

Esta prueba dió como resultados finales: acidez de 8.2, viscosidad C, color 4, en 445 min. de reacción, su acidez final es satisfactoria, pero la viscosidad no, por lo que se modifica la formulación.

Para la prueba No. 2 de este alkidal, las especificaciones quedan como sigue: 35 % de soya ref., la relación AF/AB es de 92/8, y la G/T es de 75/25, se modifica el exeso de OH, que se hace igual al 32 %. Al efectuar el proceso se geló el alkidal, pero se repitió la prueba, modificando la técnica, evitando que la temperatura aumente de 220°C, y dió como resultados viscosidad X, acidez de 20, y un color de 6. Se deshecha esta -- formulación a causa de la alta acidez.

Para la prueba No. 3 se tuvieron las siguientes especificaciones: 35 % de soya ref., AF/AB 92/8, G/T 75/25, - con un exceso de OH del 34 %. Se obtuvo una acidez de 8.2, una - viscosidad de S, y color 4, los cuales son satisfactorias, pero - el tiempo requerido para lograr dicha viscosidad es de 8 h. aproximadamente, por lo que resulta incosteable economicamente, y se hace otra prueba.

Prueba No. 4, hasta aquí el alkidal ha sido - modificado en el exceso del OH principalmente, sin obtener un --



cambio favorable, por lo que ahora se modifica la relación AF/AB y las especificaciones quedan como sigue: 35 % de aceite de soya ARB, AF/AB 95/5, G/T 75/25, y un exceso de OH del 34 %, 50 % de sólidos en Xilol y como catalizador  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

1. FORMULACION.

$$\text{g de aceite} = \frac{\% \text{ aceite}}{100 - \% \text{ aceite}} (192 + 0.62 \times 34)$$

$$\text{g de aceite} = \frac{35}{65} (213.0) = 114.5$$

				%		
Soya ref.	-	114.5	-	114.5	-	31.80
Glicerina(94%)	-	88.5	-	66.4	-	18.40
Trimet	-	-	-	26.8	-	7.40
A. ftálico	-	148.0	-	140.1	-	39.10
A. benzóico	-	-	-	12.2	-	3.40
				360.0		100.00 %

$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.105 \% \text{ de metal sobre glicerina.}$

Xilol = 6 % sobre la carga total para reflujo.

2. CARGA.

Soya ref.	318.000
Glicerina	20.000
Trimet	74.000
Hidróxido de Ca	0.175
Glicerina	164.000
Anh. ftálico	391.000
Ac. benzóico	34.000
Xilol	60.000 y cbp.

### 3. TECNICA.

Poner el CO<sub>2</sub>, calentar el aceite a 200°C, adicionar 20 g de glicerina, subir a 235°C y mantener por 10 min. - adicionar el Ga(OH)<sub>2</sub> y el trimet y mantener a 235°C hasta alcoholisis 1 X 4. Bajar a 200°C, adicionar el resto del material, mantener a 200°C por 60 min., subir a 220°C y mantener por 45 min.- subir a 235°C y mantener hasta acidez monor de 10 y viscosidad - U-V.

### 4. PROCESO.

Operaciones	Tiempo	T°C	Acidez KOH/g	Viscosidad a -- 25°C
Encendido	8:15	25		
Ad. glicerina	8:45	200		
Ad. catal. y glicerina	9:12	235		
Alcoholisis	10:30	235	1 X 4	
Ad. resto mat.	12:10	0 200		
Subió a 200°C	13:35	85 200		
Subió a 220°C	14:50	165 220		
1er. Control	15:50	215 220	16.3	E
2o. Control	16:10	245 220	12.0	J
Subió a 230°C	17:10	305 230		
3er. Control	17:45	340 230	8.8	T
Adelgazó	17:55	<u>350</u> 190		

350 min. de reacción.

Producción de agua:

Tiempo	cc de agua	T°C
12:25	6	180
12:35	10	185
13:00	21	192
13:15	28	195
13:50	37	200

37 cc. totales.

Este alquidal dió especificaciones satisfactorias, se repitió una vez más, y confirmó ser correcta la formulación y la técnica. Se vió su comportamiento en secado al aire usando 0.05 % de Co, 0.5 % de Pb, y 0.1 % de Ca. Se probó el alquidal en un esmalte para acabados de horneado de uso industrial, específicamente en refrigeradores, se combinó con una resina de urea formaldehído en una relación alquidal/urea de 70/30, presentando la pintura presentó una viscosidad de 2 min. 55 seg., finura de 7 y un peso por litro de 1.134 Kg/l. Se aplicó en panel -- con barra de sección plana de 0.006", su secado en el horneado fué a 140°C - 20 minutos, dando el acabado un brillo de 87, dureza B R al impacto 140-60, flexión 4T.

## ALKIDAL L - 5050 - AV

Para la prueba No. 1 hecha sobre este alquidal las especificaciones fueron las siguientes: 50 % de aceite de linaza ref., glicerina, anh. ftálico modificado con anh. maléico - en una relación AF/AM 96/4, exceso de OH 12 %, como catalizador- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 50 % de sólidos en gas nafta y TFF para mejorar el color.

En esta prueba el alquidal presentó una viscosidad de Z-1 Z-2, con una acidez de 11.4 y un color de 4, lo que es muy satisfactorio, pero se tuvo un tiempo de reacción de 220-min. que para un alquidal medio, es muy corto, por lo que se repitió la prueba dos ocasiones más, dando gelación. En los controles anteriores a la gelación en la segunda y tercera vez que se repitió la prueba se obtuvo una acidez de 14.8 y viscosidad Z, - y acidez de 15 y viscosidad de Z-6, respectivamente. Como la acidez es buena en todos los casos la modificación que se le hará, - consistirá en evitar la gelación introduciendo ác. benzóico.

Prueba No. 2, en esta prueba las especificaciones quedaron como sigue: 50 % de aceite de linaza ARB, glicerina, anh. ftálico con anh. maléico y ác. benzóico en una relación de AF/AM/AB 91/4/5, un exceso de OH del 12 %, 50 % de sólidos en gas nafta, y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como catalizador y TFF.

### 1. FORMULACION.

$$\text{g de aceite} = \frac{\% \text{ aceite}}{100 - \% \text{ aceite}} (192 + 0.62 \times 12)$$

$$\text{g de aceite} = \frac{50}{50} (199.45) = 199.45 \text{ g.}$$

Linaza ref.	-	199.45	-	199.45	-	47.00
Glicerina (94%)	-	74.00	-	74.00	-	17.45
A. ftálico	-	148.00	-	134.80	-	31.80
A. maléico	-	-	-	3.92	-	0.92
A. benzóico	-	-	-	12.20	-	2.83
				<u>424.37</u>		<u>100.00 %</u>

$\text{Ca(OH)}_2 = 0.10 \%$  de metal sobre glicerina.

TFF = 15 partes sobre el  $\text{Ca(OH)}_2$  como metal.

Xilol = 6 % de la carga total para reflujo.

## 2. CARGA.

Linaza ref.	470.000
Glicerina	126.000
Hidróxido de Ca	0.235
Glicerina	48.000
A. ftálico	318.000
A. maléico	9.200
A. benzóico	28.300
TFF	1.850
Xilol	60.000
Gas nafta	cbp.

## 3. TECNICA.

Poner el  $\text{CO}_2$ , calentar el aceite a  $200^\circ\text{C}$ , ad*u*nicar 42 g de glicerina, subir a  $230^\circ\text{C}$  y mantener por 10 min. = ad*u*nicar el  $\text{Ca(OH)}_2$  y 84 g. de glicerina, mantener a  $230^\circ\text{C}$  hasta alcoholisis 1 X 4. Bajar a  $200^\circ\text{C}$ , ad*u*nicar el resto del mate*ri*al, mantener a  $190^\circ\text{C}$  durante 60 min., subir a  $210^\circ\text{C}$  y mantener durante 60 min., subir a  $220^\circ\text{C}$  y mantener por 60 min., subir a -

230-235°C y mantener hasta acidez menor de 14 y viscosidad Z-4.  
4. PROCESO.

Operaciones	Tiempo	T°C		Acidez KOH/g	Viscosidad a 25°C
Encendido	8:30		25		
Ad. glicerina	9:05		200		
Ad. catal. y glicerina.	9:30		230		
Alcoholisis	10:10		230	1 X 4	
Ad. resto mat.	10:40	0	200		
Subió a 190°C	11:10	50	190		
1er. Control	12:10	110	190	58.3	G
Subió a 210°C	12:35	135	210		
2o. Control	13:35	195	210	18.7	M
Subió a 220°C	13:45	205	220		
3er. Control	14:25	245	220	15.9	U-V
4o. Control	14:45	265	220	11.0	V
Subió a 230°C	14:55	275	230		
5o. Control	15:35	315	230	9.0	Z-2
Adelgazó	15:40	<u>325</u>	180		

325 min. de reacción.

Producción de agua:

Tiempo	cc de agua	T°C
11:05	4	185
11:25	16	190
11:55	24	190
12:25	30	205
16:40	37 cc. totales.	215

Este alquidal se repitió una vez más, obteniéndose resultados semejantes y satisfactorios, se toma como buena la formulación y también la técnica. Se observan sus propiedades de secado al aire usando como secantes: 0.06 % de Co, 0.5 % de Pb, y 0.2 % de Ca. Se probó en un esmalte blanco de secado al aire, y se usa en exteriores e interiores. El esmalte dió magníficas condiciones de brocheo y poder cubriente y también muy buena resistencia al agrietamiento, presentó una viscosidad de 497-seg., fineza 7, peso por litro de 1.079 Kg/l.

Se aplicó sobre cartulina, y también sobre panel donde presentó un brillo de 97 y se expuso al asoleadero y resultó con buena resistencia al amarillamiento.

CAPITULO SEXTO

RESULTADOS



## CONTROL DE CALIDAD Y ESPECIFICACIONES.

La mayoría de las especificaciones y métodos para el análisis de las resinas alquídicas, los da la AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). La calidad de las resinas se controla durante el proceso mediante el análisis de muestras que se extraen para determinar el avance de la reacción. -- Las muestras deben ser representativas de la masa reaccionante en el tiempo en que se tomaron. Dicha muestra debe enfriarse rápidamente para detener la reacción, aunque esto también se logra mediante adelgazamiento con solvente, hasta obtener cierta concentración de resina alquídica, luego ya fría se ajusta al contenido de resina deseada. El objeto básico del control en el proceso es garantía de la calidad del producto, pero también se utiliza para determinar el punto en el cual se completa la reacción. -- Con este control se evita la gelación del alquídico.

### CONTROL DE CALIDAD EN EL PROCESO ALQUÍDICO.

A las muestras del proceso se les hacen las siguientes pruebas: acidez; viscosidad de las soluciones de concentración conocida, en solventes tales como gas nafta ó xilol; color de la solución alquídica y tiempo de curado.

A. ACIDEZ.- La determinación de la acidez durante la esterificación de la resina, es importante ya que así se controla la reacción indicando el grado de esterificación. En la resina ya terminada, indica el grado de reactividad de la muestra con algunos pigmentos. La acidez se expresa como mg. de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar 1 g de resinas sólidas. La técnica es la siguiente:

Disolver alrededor de 10 g. de resina en aproximadamente 50 cc de solución de alcohol etílico y benceno neutra. Titular hasta el punto de vire de la fenolftaleína con una solución alcohólica de KOH al 0.1 N.

$$\text{acidez} = \frac{\text{vol. (cc) X N del álcali X 56.1}}{\text{g. de resina sólida X dilución (\%)}}$$

B. VISCOSIDAD.- La medida de la viscosidad en cualquier alquidal representa la cantidad de polimerización y el incremento en el peso molecular. Generalmente la viscosidad se mide por dilución de la resina en una cantidad conocida de solvente, la que se coloca en un tubo estandar y se compara con los tubos de viscosidad Gardner-Holdt. Esta comparación se basa en el tiempo que requiere una burbuja de aire, para elevarse en el tubo que se sostiene en forma vertical. Los tubos Gardner-Holdt están graduados en un incremento irregular de viscosidad, y se designan mediante el uso de letras, con un rango de A-5 a Z-10. -- Sus viscosidades correspondientes en poises son de 0.00505 para A-5, a 1066 para Z-10.

C. COLOR.- La medida del color se hace generalmente por comparación de la muestra usada para la viscosidad, con los estandars de color Gardner 1933, y se expresan mediante un número. El objeto principal de la medición del color, es detectar impurezas ó fallas en las condiciones de proceso, tales como un reactor sucio ó una exclusión de oxígeno inadecuada. El color del alquidal final es importante, ya que puede causar interferencia con el color de la pintura ú otro recubrimiento.

D. TIEMPO DE CURADO.- El tiempo de curado es

una medida del grado de polimerización. La prueba se realiza colocando una gota de alkidal en un plato metálico mantenido a --- 200°C y determinando el tiempo que requiere para solidificar (ge lación del alkidal). La solidificación se estima como el punto - en el cual el alkidal no puede cortarse manualmente utilizando - un medidor de impacto. Si un alkidal presenta un tiempo de cura- do menor a 10 seg., indica que es inestable.

#### CONTROL DE CALIDAD EN EL ALKIDAL FINAL.

El paso final en el control de Calidad, es un análisis de la resina final para determinar su calidad. Las espe cificaciones incluyen constantes como son: acidez, viscosidad de la solución, características de dilución y porcentaje de sólidos (contenido no volátil).

E. CONTENIDO NO VOLATIL.- La determinación - del contenido no volátil de una solución de alkidal, se realiza para checar si la dilución es exacta. Es importante conocer el - contenido no volátil, ya que en éste se basa la formulación y -- los cálculos de las pinturas ú otros recubrimientos. Un procedi- miento que da buenos resultados es el siguiente:

Se coloca en una caja de alúminio tarada, (ó- en su defecto una lámina del mismo material de aproximadamente - 10 cms.), alrdeor de 1 g. de solución alquídica, se pesa, se co- loca en la estufa a una temperatura de 105-110°C, por espacio de una hora, se enfría, se pesa y se repite el calentamiento, hasta obtener peso constante.

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{\text{g finales de la resina}}{\text{g iniciales de resina.}} \times 100$$

#### CONTROL DE CALIDAD EN PINTURAS TERMINADAS.

El control de Calidad para pinturas, las cuales están hechas a partir de alquidales, demuestra las características y propiedades de los mismos y determina su uso. A continuación se dan algunos métodos para determinar las especificaciones.

Para alquidales cortos, que se utilizan en pinturas de horneado en acabados industriales, se aplica la pintura en panels, y se colocan en la estufa a la temperatura y tiempo que se requieren para cada caso, y se les determina: brillo, dureza, impacto, flexión, resistencia a la cámara salina y resistencia al exterior ó durabilidad.

F. BRILLO.- El brillo de un esmalte horneado se determina mediante un medidor de brillo Gardner de 60°, cuyo principio se basa en la reflexión de la luz que incide a dicho ángulo.

G. DUREZA.- La dureza puede considerarse de dos tipos: como la resistencia al corte y como la resistencia a la abración ó desgaste. La abración, ya sea por raspado, por limado ó por el uso, es el desplazamiento de partículas finas fuera de la estructura y prácticamente los efectos de la abración se expresan por el tipo de uso, alteración por agentes atmosféricos y por la durabilidad del brillo.

La dureza se determina haciendo uso de lápices de diferente dureza, y se expresa con el número y la letra

que indican la dureza del lápiz que no ralla la pintura y que es anterior al que sí la ocasiona.

H. IMPACTO.- La resistencia al impacto es la capacidad que tiene un material para soportar una carga que se le aplica repentinamente. El método para determinar el impacto consiste en colocar el panel debajo de una barra vertical, en cuya punta tiene una cuña, y que tiene una graduación para medir la fuerza que se va aplicar. Se deja caer la barra, y se observa si se desprende la película de pintura. Las unidades son: pie/lb por pulgada de toque.

I. FLEXION.- La flexión ó módulo de ruptura, es la medida de la resistencia al rompimiento. En general a medida que aumenta la resistencia al impacto, aumenta también la flexión, pero disminuye la dureza.

Esta propiedad se determina doblando el panel colocando dentro del doblez tiras de igual espesor al del panel en que está aplicado el esmalte, y de acuerdo con el número de tiras que resiste se dice que tiene una flexión de T, 2T, 3T, etc, mientras aumenta el número de T indica menor resistencia a la flexión.

J. RESISTENCIA A LA CAMARA SALINA.- Se colocan los panels pintados en una cámara en la cual se esparce una solución concentrada de sal. Se dejan a intervalos de 24 a 72 h. y se checan cada 24 h.. Esta prueba equivale a la exposición del esmalte en lugares de la costa ó muy húmedos.

K. DURABILIDAD.- Esta propiedad se refiere a la duración del esmalte, ó sea, a los efectos causados por el --

tiempo, la luz, el calor, el agua, los agentes atmosféricos e in  
dica la resistencia al agrietado, al uso y al tiempo.

Esta prueba se efectúa, colocando los panels-  
en un asoleadero, el cual está colocado a 45° al sur, ya que en-  
esta posición le da el sol en todas las épocas del año. Debe to-  
marse en cuenta la estación en la cual se haga la prueba a fin -  
de tener una interpretación adecuada de los resultados.

TABLA 4

PREPARACION DE LOS ALKIDALES  
ESTUDIADOS

Alkidal	SO-3560-X	SO-3550TP-X	SO-3550TG-X
Composición			
Propiedades.			
% Aceite de linaza ARB'	—	—	—
% Aceite de Soya ARB'	34.6	30.30	31.8
% Aceite de Ricino desh.	—	—	—
% P.E. tecnico chileno.	—	19.80	—
% Trimet	—	7.25	7.4
% Glicerina	26.0	—	18.4
% Anh. Ftalico	45.0	34.45	39.1
% Ac. Benzoico	—	6.20	3.4
% Anh. Maleico	—	—	—
% Exceso OH usado	40	40	34
Relación PE/TR/GL <sup>2</sup>	0/0/100	75/25/0	0/25/75
Relación AF/AB/AM <sup>2</sup>	100/0/0	90/10/0	25/5/0
Catalizador	litargirio	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
Solvente	Xilol	Xilol	Xilol
% Solidos en solución	60	50	50
Acidez Final	5.0	5.6	6.9
Color Final Gardner %	4	5	5
Viscosidad Gardner- Holdt %	R	Y	V
Densidad (Kg/lit)	1.110	0.985	0.99
% Aceite Alkidal Final	36.0	34.3	33.5
% Anh. Ftalico Alkidal Final	41.0	34.7	41.1

1 Alkali refinado y blanqueado.

2 Relación equimolecular.

TABLA 4 (cont.)

PREPARACION DE LOS ALKIDALES  
ESTUDIADOS

Alkidal Composición y Propiedades	R-D-3550-X	RD-3550 TR-X	L-5050-AV
% Aceite de Linaza ARB <sup>1</sup>	—	—	17.0
% Aceite de Soya ARB <sup>1</sup>	—	—	—
% Aceite de Ricino desh.	32.80	33.3	—
% P.E. técnico chileno	—	—	—
% Trimet	—	28.10	—
% Glicerina	24.6	—	17.45
% Anh. Ftálico	36.4	38.6	31.8
% Ac. Benzóico	6.66	—	2.83
% Anh. Maleico	—	—	0.92
% Exceso OH usado	45	35	12
Relación PE/TR/eL <sup>2</sup>	0/0/100	0/100/0	0/0/100
Relación AF/AB/AM <sup>2</sup>	99/0/0	100/0/0	91/4/5
Catalizador	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
Solvente	Xilol	Xilol	Gas Nafta
% Sólidos en Solución	50	50	50
Aidez Final	13.6	14.6	8.5
Color Final Gardner%	9	6	4
Viscosidad Gardner-Holdt%	V	V-W	Z-5-Z-6
Densidad (kg/lit)	1.012	1.008	0.907
% Aceite Alkidal Final	34.0	34.4	49.0
% Anh. Ftálico Alkidal Final	36.4	40.0	53.2

<sup>1</sup> Alceli refinado y blanqueado

<sup>2</sup> Relación equimolecular



TABLA 5.

COMPORTAMIENTO DE LOS ALQUIDALES ESTUDIADOS EN COMBINACION  
CON RESINAS AMINICAS EN ACABADOS PARA HORNEO

Propiedades en acabados de hornos	50-3550-X aplicador barra	50-3550TR-X aplicador barra	50-3650TP-X aplicador barra	RD-3550 G-X barr. Sec. Rad.	RD-3550TR-X barr. Sec. Rad.
Tipo de aplicación	0.006" panel	0.006" panel	0.006" panel	25" panel	25" panel
Horneo	140°C-20 min	140°C-20 min	140°C-20 min	250°-55 seg	250°-55 seg
Película	tersa	tersa	tersa $\frac{75/25}{70/30}$		tersa
Brillo	82	87	83	79	70
Dureza	B	-B	2H	+3H	H
Impacto	20	140-60	>20	0	160
Flexión	4I	4I	4I	4I	4I
Prueba Cámara Salina	—	—	—	—	25%
					0

TABLA 6.

CARACTERISTICAS DE LOS ALKIDALES ESTUDIADOS EN  
SECADO AL AIRE.

Propiedades en secado  
al aire. 1

	50-3560-X	30-3560TP-X	60-3550TE-X	L-5050 AV
LP <sup>2</sup>	45 min	40 min	30 min	1 Hr 50 min
A.T <sup>4</sup>	2 Hrs	1 Hr 50 min	1 Hr 45 min	4 Hr 5 min
D <sup>5</sup>	7 Hrs	15 Hrs.	12 Hrs	15 Hrs
Flexión <sup>2</sup>	_____	_____	_____	bvna
Brillo	_____	_____	_____	97
Amarillamiento	_____	_____	_____	no amarilla

1. Sacantos: Co, Pb, Ca.
2. Aplicación en cartolina.
3. Libre de polvo.
4. Al tacto.
5. Duro.

CAPITULO SEPTIMO

CONCLUSIONES.

Se observará que los siguientes puntos producen una mejor calidad en el producto de la alcoholisis:

La cantidad del catalizador debe calcularse como el contenido de metal del mismo, sobre el alcohol reactivo y un rango del 0.10 al 0.15 % es adecuado.

El Ca resultó ser el mas eficiente en su efecto total, tanto en la alcoholisis como en la esterificación. El  $\text{Ca(OH)}_2$  produce un mejor color que el litargirio. La presencia del Ca y del  $\text{PbO}$  como catalizadores causan un precipitado coloidal de ftalato metálico, por lo que se debe usar la menor cantidad posible y así mejorar el color también.

El grado de agitación, la profundidad del agitador en el reactor, la cantidad de gas inerte, la temperatura del proceso y la actividad del catalizador son factores que afectan el tiempo de conversión y la calidad del producto de la alcoholisis.

Los alkidales hechos con ricino desh. presentan una acidez mas alta que la de común, y esto se debe a que el aceite no es muy reactivo, y si el tiempo de proceso se alargara para bajar la acidez, se gelaría el alkidal, por esto se adiciona la hidroquinona, que es inhibidor de la polimerización, se usa TFF en el alkidal con trimet y se comparó la mejoría en el color con respecto al de glicerina. Comparando los alkidales RD-3550-G-X y el RD-3550-TR-X, este último tiene la desventaja de que el trimet lo hace muy duro y con poca adhesión lo que ocasiona poca R al impacto y al desgaste, como se comprueba en la cámara salina, y no puede usarse en piezas que después de pinta-

das se vayan a doblar, pero da muy buen brillo. Si se requiere un alkidal de ricino para uso industrial, se recomienda el de glicerina, ya que además de tener bajo costo, es resistente a la flexión y al impacto, aunque se sacrifiquen el brillo y la retención de color, los cuales se ven disminuídos.

En los alkidales de soya, el SO-3550-TP-X y el SO-3550-GTX, se compararon con el SO-3560-X (comercial), para ver cual era el más conveniente para sustituirlo por el último. Conforme a las especificaciones obtenidas del alkidal GT, éste es el mas adecuado, por sus características superiores, aunque el de TP, es muy resistente al impacto; y según el punto de vista económico y el uso específico que se le vaya a dar, se puede escoger alguno de los dos investigados, teniéndose la certeza de mejorar el producto final.

En lo que respecta al alkidal L-5050-AV, se observa lo reactivo que es el aceite de linaza que junto con la glicerina dan alcoholisis muy claras y rápidas. Con esta formulación se logra una viscosidad muy alta sin llegar a la gelación, se usa el TFF, ya que el tiempo de reacción puede ser largo y la linaza tiende a dar color oscuro, y esta sustancia ayuda a mejorarlo. El esmalte no amarillea a pesar de que el alkidal es de linaza, y puede usarse en esmalte de color blanco para interiores y exteriores. En cuanto a lo económico es muy barato, ya que la glicerina y la linaza son de bajo costo, y este alkidal puede sustituir a los alkidales-brea modificados.

CAPITULO OCTAVO

BIBLIOGRAFIA.

## BIBLIOGRAFIA.

- STILLE JOHN; Introduction to Polymer Chemistry; John ---  
Wiley & Sons, Inc; Cap.3 págs. 19 y sig.
- BRESCIA FRANK, J. ARENTS, A. AMOS; Fundamentos de Química;  
Editorial Continental; págs. 768-771.
- FIESER L. y M.; Química Orgánica Superior; Editorial Gri  
jalbo S.A.; págs. 2032 y sig..
- GAYNES NORMAN; Formulation of Organic Coatings; Van Nos-  
trand Co.; págs 28 y sig..
- FLEMING PAYNE H.; Organic Coating-Technology; John Wiley  
& Sons, Inc.; págs. 78 y sig.
- BRAVO REY A.; Tecnología de la Resinas Alkídicas; Edito-  
rial Reverté, S.A.
- KLINE; Analytical Chemistry of Polymers; Vol. XII.
- THE CHEMISTRY AND PROCESING OF ALKYD RESINS; Monsato Che  
mical Co.; Copy right 1952.